

**Untersuchung der Temperaturabhängigkeit
der Reaktion von OH - Radikalen
mit heterocyclischen aromatischen Verbindungen**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr - Universität Bochum

von
Franz Josef Witte
aus Oberhundem

Bochum 1987





Digitized by the Internet Archive
in 2026

Untersuchung der Temperaturabhängigkeit
der Reaktion von OH-Radikalen
mit heterocyclischen
aromatischen Verbindungen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

von
Franz Josef Witte
aus Oberhundem

Bochum 1987

Herrn Priv. Doz. Dr. C. Zetzsch danke ich sehr herzlich für die anregenden Diskussionen und seine großzügige Unterstützung.

Mein Dank gilt ebenfalls den Mitgliedern der Abteilung für Physikalische Chemie des Fraunhofer-Instituts für Toxikologie und Aerosolforschung in Hannover für viele gute Ratschläge und kameradschaftliche Hilfe.

Den Mitarbeitern in der Feinmechanikwerkstatt und der Elektronikwerkstatt des Fraunhofer-Instituts für Toxikologie und Aerosolforschung möchte ich für die stets bereitwillige und schnelle Ausführung der Arbeiten zur Verbesserung der Apparatur danken.

Schließlich gilt mein Dank dem Bundesministerium für Forschung und Technologie und der Fraunhofer-Gesellschaft e. V. für die mir gewährte finanzielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Experimenteller Aufbau	3
2.1 Dosiersystem	3
2.2 Blitzlampe	5
2.3 Resonanzlampe	6
2.4 Detektor	7
2.5 Reaktionszelle	7
2.6 Meßwerterfassung und Steuerung	8
2.7 Auswertung	9
2.8 Gase und Chemikalien	14
2.8.1 Reinheit der Gase und Chemikalien	14
2.8.2 Überprüfung der Dampfdruckdaten	15
3. Ergebnisse	18
3.1 Heterocyclen mit einem Heteroatom	18
3.1.1 Pyrrol	20
3.1.2 Furan	22
3.1.3 Thiophen	22
3.1.4 Pyridin	25
3.2 Heterocyclen mit zwei Heteroatomen	26
3.2.1 Imidazol	27
3.2.2 Oxazol	30
3.2.3 Thiazol	31
3.3 Ergänzende Untersuchungen	32
3.3.1 Tetrahydrothiophen	33
3.3.2 Dimethylsulfid	34
3.3.3 1,2,4-Triazol	36
3.3.4 Phenol	36
4. Diskussion	40
4.1 Mechanismus der Reaktionen	40
4.1.1 Adduktbildung und Adduktzerfall zurück zu OH	40
4.1.2 Diffusion des OH-Radikals und des Addukts	43
4.1.3 Folgereaktionen des Addukts	43
4.1.4 Abstraktion von H-Atomen	44
4.2 Vergleich mit Literaturdaten	45
4.2.1 Pyrrol	45
4.2.2 Furan	46
4.2.3 Thiophen	48
4.2.4 Pyridin	50
4.2.5 Tetrahydrothiophen	51
4.2.6 Dimethylsulfid	52
4.2.7 Phenol	55

4.3 Orientierung der Addition von OH	55
4.4 Thermodynamik	57
4.5 Vorhersagemethoden	68
5. Zusammenfassung	77
6. Literaturverzeichnis	79
Anhang	83
A.1 Berechnung der Konzentrationen	83
A.2 Jodometrische Bestimmung des Phenols	83
A.3 Flußdiagramm des Meßablaufs	84
A.4 FLEXTRAN-Programm zur Steuerung, Meßdatenerfassung und Auswertung	85

1. Einleitung

OH-Radikale spielen, neben einigen anderen troposphärischen Spurenstoffen, wie Ozon und NO_2 , eine wesentliche Rolle beim Abbau von Luftverunreinigungen. Während der vergangenen Jahre sind die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit einer Vielzahl von Verbindungen gemessen worden. Die entsprechenden Meßverfahren sind trotz jahrelanger Entwicklung immer noch sehr aufwendig. Insbesondere ergeben sich Schwierigkeiten bei der Untersuchung schwerflüchtiger oder wenig reaktiver Verbindungen. Daher wurde von verschiedenen Autoren nach Möglichkeiten gesucht, Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von OH-Radikalen mit insbesondere organischen Verbindungen vorherzusagen, um auch Reaktivitäten von solchen Substanzen abschätzen zu können, die bisher aufgrund ihrer geringen Reaktivität und Flüchtigkeit experimentell noch nicht zugänglich sind. Dies trifft auf eine große Anzahl umweltrelevanter Stoffe zu, wie z. B. Pestizide.

Für die Reaktion von OH-Radikalen mit organischen Verbindungen lassen sich zwei verschiedene primäre Reaktionsschritte nennen. Einerseits können H-Atome von dem entsprechenden Molekül abstrahiert werden, andererseits können OH-Radikale Addukte mit ungesättigten Verbindungen bilden.

Die bisher vorhandenen Daten erlauben eine relativ genaue Vorhersage der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH mit Aliphaten, Olefinen und mit Benzolderivaten. Die entsprechenden Vorhersagemethoden werden von Atkinson¹ in einer Übersicht beschrieben.

Die Vorhersage der Geschwindigkeit der Reaktion von OH mit Benzolderivaten ist mit Hilfe der Hammett-Beziehung möglich². Sie kann mit guter Treffsicherheit (innerhalb eines Faktors von 2) angewandt werden. Recht wenige Daten existieren aber bisher für die Reaktionen von OH-Radikalen mit heterocyclischen aromatischen Verbindungen. Als wichtigste Vertreter wären dabei fünf- und sechsgliedrige Heterocyclen mit einem oder zwei Heteroatomen zu nennen, wie z. B. Furan, Imidazol und Pyridin. Diese Moleküle sind als Grundbausteine in einer Vielzahl organischer Verbindungen enthalten.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es daher, die Vorhersagemethoden auf diese Substanzklasse zu erweitern und auf eine breitere experimentelle Basis zu stellen. Durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionen ist es möglich, einen tieferen Einblick in den Reaktionsmechanismus zu erhalten. Bei einigen der untersuchten Substanzen kann die Rückreaktion zu den Ausgangssubstanzen beobachtet und ausgewertet werden.

Die hier getroffene Auswahl der Heterocyclen ist nicht nach dem Gesichtspunkt ausgewählt, ob die einzelnen Substanzen in industriellem Maßstab hergestellt werden oder in großen Mengen in die Umwelt gelangen. Die Auswahl der Substanzen richtet sich ausschließlich danach, daß die Kenntnis über OH-Reaktionen mit Heterocyclen systematisch erweitert wird. Zum Beispiel haben Thiazol und Oxazol selbst keinerlei technische Bedeutung und kommen in der Natur nicht vor. Aber Thiazol ist als Stammkörper vieler anderer Produkte wichtig, und die Reaktion von OH mit Oxa-

zol ist von prinzipiellem Interesse für die Systematik. Ähnliches gilt für die anderen in dieser Arbeit untersuchten Heterocyclen.

Die zusätzlich untersuchten Substanzen, die keine heterocyclischen Aromaten darstellen, sind von Interesse für den Mechanismus der Reaktion von OH-Radikalen mit schwefelhaltigen Verbindungen (Dimethylsulfid und Tetrahydrothiophen) oder dienen der Abrundung der Vorhersagemethoden (Phenol und 1,2,4-Triazol).

2. Experimenteller Aufbau

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurde mit Hilfe einer thermostatisierbaren Blitzlichtphotolyse/Resonanzfluoreszenz-Apparatur durchgeführt. Die Apparatur ist bereits ausführlich beschrieben worden³⁻⁵. Ein Schema der Apparatur ist in Abbildung 1 dargestellt. Im Folgenden werden die wesentlichen Komponenten kurz beschrieben.

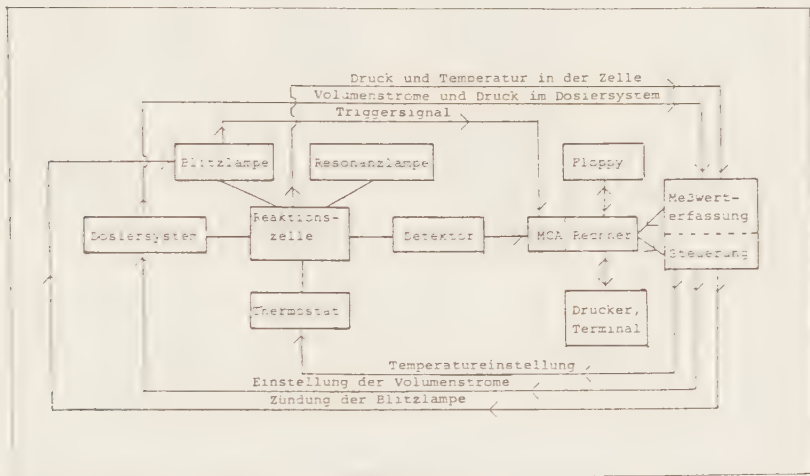


Abbildung 1: Schematischer Aufbau der Apparatur
MCA: Multichannel-Analyzer (Vielkanalanalysator)

2.1 Dosiersystem

Das Dosiersystem dient dazu, die Konzentration des Reaktanden und des Wassers, das in allen Versuchen als OH-Quelle dient, reproduzierbar einzustellen. Ein schematischer Aufbau des Dosiersystems ist in Abbildung 2 dargestellt.

Durch zwei thermostatisierte Sättiger S1 und S2, die nach dem Prinzip einer Waschflasche aufgebaut sind, werden je zwei Inertgasströme (Argon) geleitet. Einer dieser Inertgasströme perlt durch die Flüssigkeit und wird mit Substanz gesättigt. Der andere Inertgasstrom dient dazu, den gesättigten Gasstrom zu verdünnen und so ein Auskondensieren der Substanz in der Zuleitung zur Zelle zu verhindern. Hinter den beiden Sättigern werden alle Gasströme wieder vereint. Es besteht dann die Möglichkeit, nur einen Teil des gesamten Gasstroms in die Reaktionszelle zu leiten und den Rest durch ein Rotameter R in die Luft überströmen zu lassen oder den gesamten Gasstrom durch die Reaktionszelle zu leiten. ..



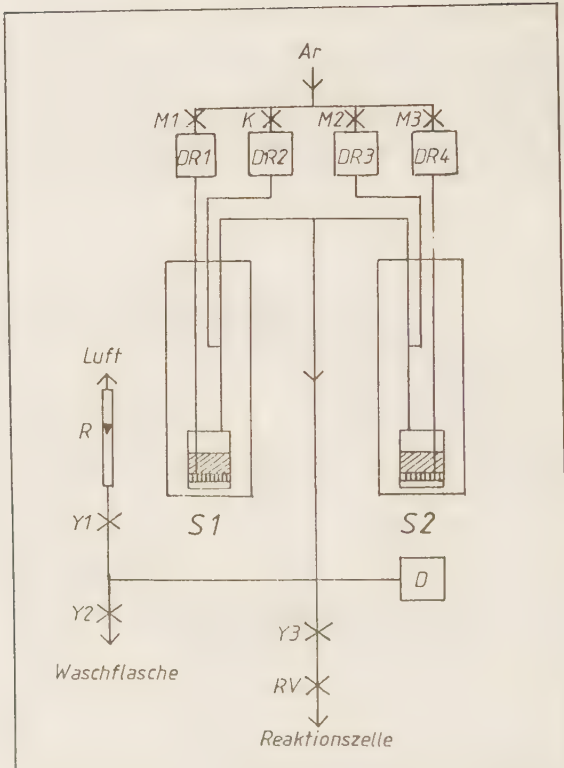


Abbildung 2: Schematischer Aufbau des Dosiersystems. S1: Sättiger mit dem Reaktanden; S2: Sättiger mit Wasser; DR1-4: Durchflußregler; M1-3: Magnetventile; K: Kipphebelventil; Y1-3: Young-Hähne; R: Rotameter; D: Druckmessung im Dosiersystem; RV: Regulierventil;

es zur Berechnung der einzelnen Konzentrationen notwendig ist, den Druck zu wissen, bei dem gesättigt wurde, befindet sich am Ausgang des Dosiersystems noch ein Druckmeßgerät (MKS Baratron Typ 222BHS-D-D 1000).

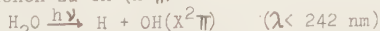
Die Größe der einzelnen Inertgasströme wird mit Hilfe von elektronischen Massendurchflußreglern DR1 bis DR4 (Tylan FC 260) bestimmt. Durch Variation des Teilgasstroms durch den Reaktandensättiger kann die Konzentration des Reaktanden verändert werden. Die Einstellung aller vier Durchflußregler kann wahlweise von Hand oder über einen Computer erfolgen. Der Reaktandensättiger kann mit Hilfe von Thermostaten (MGW Lauda Typ NB D8/17 mit PTR-Regler) oder Kryostaten (Ultrakryostat UK 80 DW und Kryoflex KF 40, Meßgerätewerk Lauda) im Temperaturbereich zwischen -80°C und $+95^{\circ}\text{C}$ thermostatisiert werden. Der Wassersättiger wird

nicht thermostatisiert, da die Labortemperatur hinreichend konstant ist und auch während einer Messung regelmäßig die Temperatur gemessen wird. Die Wasserkonzentration wird durch Steuerung des Teilgasstroms durch den Wassersättiger konstant gehalten. Beide Sättiger sind mit einem evakuierten Glasmantel versehen, um den Wärmeverlust gering zu halten und um bei einer Sättigungstemperatur unter 0°C eine Vereisung der Sättiger zu verhindern.

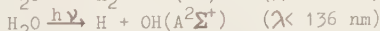
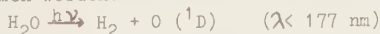
Die Berechnung der Konzentrationen in der Reaktionszelle ist im Anhang erläutert. Zur Berechnung der Konzentration einer Substanz am Ausgang des Dosiersystems ist es nötig, den Dampfdruck der Substanz bei der Sättigungstemperatur zu kennen. Da der Dampfdruck bei einigen Substanzen bei der jeweils eingestellten Temperatur oft nur durch Extrapolation abgeschätzt werden kann, ist es nötig den Dampfdruck zu überprüfen. Dies geschieht dadurch, daß die Gasmischung eine bestimmte Zeit durch eine Waschflasche mit einem Lösungsmittel geleitet wird. Die Konzentration der Substanz kann dann z.B. durch UV-Spektrometrie ermittelt werden (siehe Kapitel 2.8).

2.2 Blitzlampe

Die Blitzlampe ist in Abbildung 3 dargestellt. Sie dient dazu, den Wasserdampf in der Reaktionszelle zu photolysieren und so OH Radikale zu produzieren. Dies geschieht durch die Hochspannungsentladung eines Kondensators (Kapazität: 0,05 μ F, Condenser Products) in Stickstoff. Die Blitzlampe wird ständig mit Stickstoff gespült, um zu verhindern, daß sich Elektrodenabbrand auf dem Fenster absetzt und um ein Eindringen des Luftsauerstoffs zu verhindern, der Blitzlicht absorbieren würde. Ein Photolyseblitz (Dauer ca. 1 μ s) hat bei einer angelegten Hochspannung von 9 kV eine Energie von 2 J. Sein Licht fällt durch ein Magnesiumfluoridfenster in die Reaktionszelle. Magnesiumfluorid hat eine Absorptionskante bei 115 nm. Nach Watanabe und Zelikoff⁶ zeigt Wasser oberhalb 115 nm bis etwa 180 nm eine Absorption des UV-Lichts mit Absorptionsquerschnitten von einigen 10^{-18} cm². Die Photolyse des Wassers erfolgt nach Okabe⁷ im wesentlichen zu OH ($X^2\Pi$) und H-Atomen:



Als weitere Primärschritte der Wasserphotolyse können noch folgende Reaktionen angenommen werden:



Der Anteil der Bildung von O (1D) gegenüber OH ($^2\Pi$) beträgt im Bereich von 105 bis 145 nm 11 % und bei Wellenlängen oberhalb 145 nm 1 %. Unterhalb 135 nm wird lediglich 5 % an OH ($^2\Sigma^+$) gebildet⁷.

Die Anfangskonzentration an OH-Radikalen kann mit einigen 10^{10} cm⁻³ abgeschätzt werden. Damit ist gewährleistet, daß bei allen untersuchten Substanzen die Bedingung für pseudo-erste Ordnung erfüllt ist. Der Reaktand ist stets in einem erheblichen Überschuß vorhanden, und seine Kon-

zentration ändert sich während der Reaktion praktisch nicht.

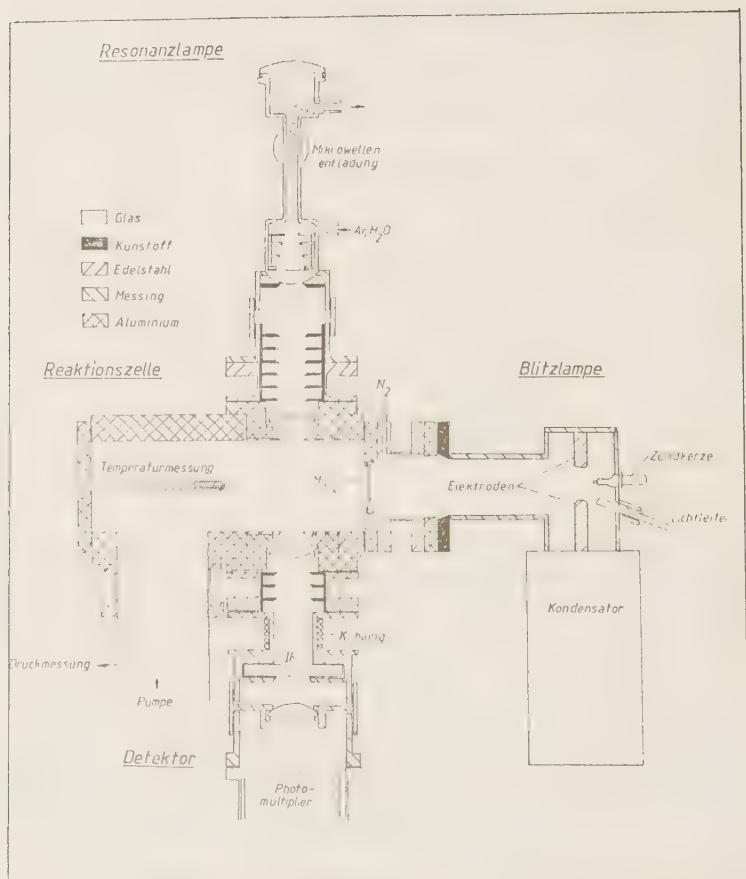


Abbildung 3: Schnittzeichnung der Meßzelle und ihrer Peripherie. Um den Detektor im Schnitt zeigen zu können, wurde die Anordnung mit Interferenzfilter (IF) und Photomultiplier in die Ebene geklappt die von Blitzlampe und Resonanzlampe aufgespannt wird

2.3 Resonanzlampe

Der Aufbau der Resonanzlampe ist in Abbildung 3 dargestellt. Sie wird mit einem Totaldruck von etwa 1-2 mbar betrieben. Mit Hilfe einer Drehschieberpumpe (Leybold S2A) wird ein Gemisch von etwa 1/3 Wasserdampf und 2/3 Argon durch eine Mikrowellenentladung gesaugt. Das Licht der Re-

sonanzlampe wird mit Hilfe zweier Suprasil-Linsen ($f = 50$ mm, für 308 nm entspiegelt) in das Zentrum der Zelle fokussiert. Streulicht wird durch ein Blendsystem und durch ein Wood'sches Horn gegenüber der Resonanzlampe weitgehend reduziert. Mit Hilfe der Resonanzlampe werden die OH-Radikale in der Reaktionszelle vom Grundzustand ($X^2\Pi$) in den 1. elektronisch angeregten Zustand ($A^2\Sigma^+$) gebracht.

2.4 Detektor

Das Licht, das von den OH-Radikalen im Beobachtungsvolumen (ca. 1 cm^3) ausgesandt wird, wenn sie spontan vom 1. elektronisch angeregten Zustand in den Grundzustand zurückfallen, wird mit Hilfe von zwei Suprasil-Linsen ($f = 50$ mm, für 308 nm entspiegelt) durch ein Interferenzfilter (Omega Optical Corporation $T_{\text{max}}=25\%$ bei $\lambda_{\text{max}}=309$ nm, Halbwertsbreite = 4 nm) auf die Kathode eines Photomultipliers (EMI 9789QB) fokussiert. Gegenüber dem Photomultiplier ist ein Wood'sches Horn angebracht, um Streulicht zu vermeiden.

Die Signale des Photomultipliers werden verstärkt und in einen Diskriminator in TTL-Signale umgewandelt. Diese Signale gelangen dann in einen Vielkanalanalysator (TRACOR TN 1710) und werden dort zeitlich aufgelöst. Der Vielkanalanalysator wird mit dem Lichtblitz der Blitzlampe getriggert. Deren Licht wird mit einem Lichtleitkabel auf eine Photodiode geleitet, die am Triggereingang des Vielkanalanalysators angebracht ist und dann das Triggersignal produziert. Diese Anordnung vermeidet Störungen des Vielkanalanalysators, die von der Hochspannungsentladung der Blitzlampe verursacht werden können.

Die Halterung des Interferenzfilters wird mit Preßluft gekühlt, da durch Wärmeleitung von der Reaktionszelle die Filterhalterung aufgeheizt würde und dadurch im ungünstigsten Fall das Interferenzfilter zerstört werden kann.

2.5 Reaktionszelle

Die Reaktionszelle besteht aus einem schwarz eloxierten Aluminiumblock ($21 \times 11 \times 11$ cm). Die Resonanzlampe und die Blitzlampe sind über Flansche so an der Reaktionszelle befestigt, daß deren optische Achsen senkrecht aufeinander stehen. Die optische Achse des Detektorsystems steht senkrecht auf der Ebene, die durch die optischen Achsen von Resonanzlampe und Blitzlampe aufgespannt wird. Gegenüber von Detektorsystem und Resonanzlampe sind Wood'sche Hörner als Lichtfallen angebracht, um den Einfall von Streulicht auf den Detektor möglichst gering zu halten. Das Wood'sche Horn gegenüber der Resonanzlampe dient gleichzeitig noch als Gaseinlaß in die Reaktionszelle und ist thermostatisierbar, wie die Zelle selbst.

Die Reaktionszelle selbst wird thermostatisiert, indem Methanol oder

eine andere Badflüssigkeit (Polypropylenglykol oder Mineralöl) durch Bohrungen in den Wänden gepumpt wird. Die Temperatur kann zwischen -80°C und $+200^{\circ}\text{C}$ (bei Mineralöl bis ca. 168°C) variiert werden. Praktisch liegt die untere Temperaturgrenze allerdings bei etwa -30 bis -40°C , da bei tieferen Temperaturen der Wasserdampf in der Zelle auskondensieren kann. Die Temperaturmessung in der Reaktionszelle erfolgt mit einer Sonde aus Glas, in die ein Pt-100 Thermometer eingeschoben ist. Diese Sonde wird durch einen Flansch gegenüber der Blitzlampe in die Zelle geführt und befindet sich etwa 4-5 cm vom Beobachtungsvolumen entfernt.

Die Reaktionszelle ist mit Glaswolle isoliert, damit Wärmeverluste gering bleiben. Da im Laufe der Zeit die Leckrate der Zelle durch ein Verziehen des Zellkörpers größer wurde und bis zu 10^{-4} mbar l s^{-1} anstieg, wurde der Zellenblock mit Polyethylen-Folie umhüllt. Das Volumen zwischen Folie und Zellkörper wird mit Stickstoff gespült, um das Eindringen von Sauerstoff in die Zelle zu verhindern. Ohne Stickstoffspülung kann bei einer Leckrate von 1×10^{-4} mbar l s^{-1} und einem Volumenstrom von $15 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (1013 mbar) an Inertgas durch die Zelle ein Sauerstoffgehalt von ca. $0,2 \mu\text{bar}$ (bei 133 mbar Gesamtdruck) berechnet werden. Dieser Schätzwert des Sauerstoffgehaltes stellt einen oberen Grenzwert dar, der durch das Umspülen der Zelle mit Stickstoff noch vermindert wird.

Der Druck im Reaktionsgefäß wird mit Hilfe von zwei Nadelventilen (Hoke Millimite) am Eingang und am Ausgang der Zelle eingestellt. Am Ausgang der Zelle ist am Pumpenstutzen ein Druckmeßkopf (MKS Baratron Typ 221AHS-D-1K) angebracht. Als Vakuumpumpe wird eine Drehschieberpumpe verwendet (Leibold D4A).

2.6 Meßwerterfassung und Steuerung

Die Meßwerterfassung, die Steuerung der Apparatur und auch die Auswertung von exponentiellem und biexponentiellem Abklingen der OH-Konzentration wird mit Hilfe eines im Vielkanalanalysator eingebauten Computers (LSI 11/2) in der Programmiersprache FLEXTRAN vorgenommen. Das Programm ist in Overlay-Technik geschrieben. Die für Steuerung, Meßdatenerfassung, Aufnahme und Auswertung wichtigen Programmteile sind im Anhang aufgeführt

Die Meßdatenerfassung (2 Drücke, 4 Volumenströme und 4 Temperaturen) werden mit einem 16-Kanal/16-Bit Digital/Analog-Wandler durchgeführt. Dabei gelangen die Signale der Druckaufnehmer und der Durchflußregler direkt auf den Multiplexer des A/D-Wandlers, während die Temperaturmeßstellen extern im Temperaturmeßgerät umgeschaltet werden. Die Temperaturmessung von beiden Sättigern, der Außentemperatur und der Reaktionszelle erfolgt mit Pt-100 Widerstandsthermometern in Vierleitertechnik, die über einen selbstgebauten Meßstellenumschalter an ein Temperaturmeßgerät (ANALOGIC AN 2576) angeschlossen sind.

Die Steuerung der Apparatur erfolgt über einen 8-Kanal/8-Bit Digital-Analog-Wandler und über mehrere Relais. Über 2 Relais wird der Meß-

stellenumschalter des Temperaturmeßgerätes bedient. Weitere Relais dienen dazu, über Magnetventile einzelne Gasströme abschalten zu können, da die Durchflußregler nicht vollständig schließen. Ein Relais wird benutzt um den Photolyseblitz der Blitzlampe auszulösen. Ein weiteres Relais dient dazu, die Stickstoffspülung der Blitzlampe an- und auszuschalten.

Über 4 Kanäle des D/A-Wandlers können die Volumenströme der 4 Durchflußregler vom Rechner aus eingestellt werden. Ein weiterer Kanal dient dazu, den Thermostaten der Reaktionszelle zu steuern. Programmgesteuert können mehrere Meßreihen hintereinander unbeaufsichtigt durchgeführt werden. Bei jeder Meßreihe wird die Reaktandenkonzentration über 6 bis 10 verschiedene Werte bei konstanter Temperatur und konstantem Druck vom Programm variiert. Eine solche Meßreihe reicht im allgemeinen für die Bestimmung einer Geschwindigkeitskonstanten aus.

Bei jeder Konzentrationseinstellung des Reaktanden werden etwa 50 bis ca. 350 Abklingkurven des OH-Radikals in 256 Kanälen des Vielkanalanalysators akkumuliert. Die Anzahl der Akkumulationen hängt von der eingestellten Kanalbreite ab und wird so eingestellt, daß die Anzahl der gezählten Impulse pro Kanal bei verschiedenen Kanalbreiten in etwa gleich bleibt. Der Untergrund, der im wesentlichen durch Rayleigh-Streulicht verursacht wird, wird getrennt gemessen und schließlich von der gemessenen Abklingkurve abgezogen. Die Auswertung exponentieller und biexponentieller Abklingkurven (siehe Kapitel 2.7) erfolgt weitgehend automatisch. Der korrekte Ablauf einer solchen Auswertung muß allerdings laufend kontrolliert werden, da in manchen Fällen die Auswertung "von Hand" erfolgen muß. Ein Flußdiagramm, das den Ablauf der Meßreihen beschreibt, ist im Anhang dargestellt.

2.7 Auswertung

Zum Verständnis der Auswertung der erhaltenen Abklingkurven ist es notwendig, bereits an dieser Stelle einige Bemerkungen über den Reaktionsmechanismus zu machen.

Der Reaktand liegt stets in mindestens 100fachem Überschuß vor. Dadurch kann die Auswertung nach pseudo-erster Ordnung erfolgen. Die Intensität, I , der Resonanzfluoreszenz der OH-Radikale, die proportional zu deren Konzentration ist, wird zeitlich verfolgt. Unter der Annahme einer Reaktion wie



gilt für die OH-Konzentration bzw. für die Intensität I :

$$[\text{OH}] \sim I = I_0 \exp(-t/\tau) \quad \text{Gl. 1}$$

Die Abklingkurve der OH-Radikale ist dann exponentiell, und die Abklingkonstante, τ^{-1} , und die Anfangsintensität, I_0 , können durch lineare Re-

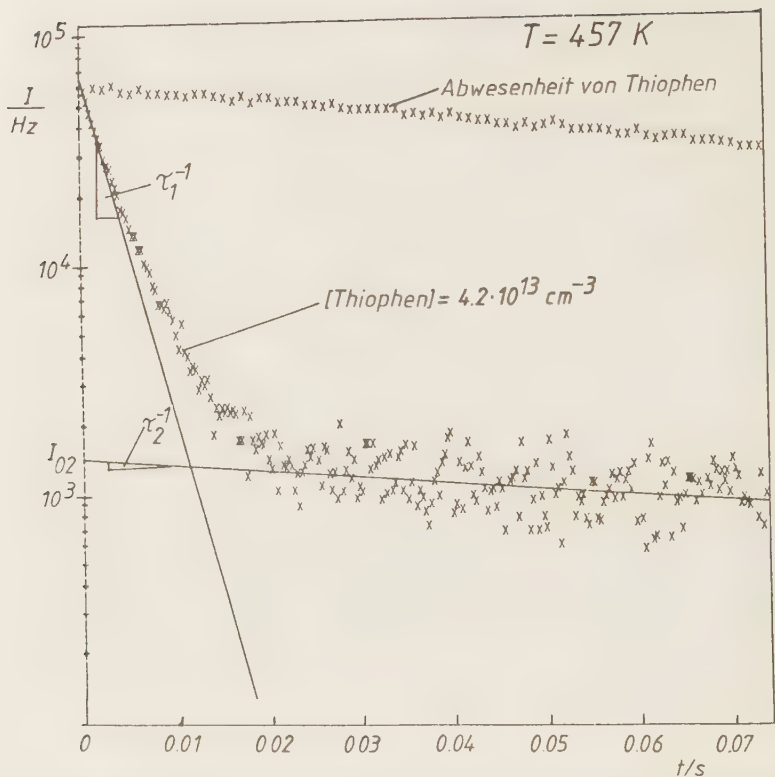


Abbildung 4: Beispiel für eine biexponentielle Abklingkurve

gression aus einer halblogarithmischen Auftragung der Intensität, I , gegen die Zeit, t , erhalten werden. Für die Abklingkonstante, τ^{-1} , gilt dann

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + k [\text{Reaktand}] \quad \text{Gl. II}$$

Nach Gleichung II wird die Geschwindigkeitskonstante, k , der Reaktion 1 aus der Steigung einer Auftragung von τ^{-1} gegen die Reaktandenkonzentration berechnet. Ein Beispiel für eine solche Auftragung ist in Abbildung 5 dargestellt. Die Abklingkonstante τ_0^{-1} wird in Abwesenheit des Reaktanden erhalten und setzt sich (wenn Wasser als OH-Quelle verwendet wird) im wesentlichen zusammen aus der Diffusion der OH-Radikale aus der Beobachtungszone heraus, der Reaktion der OH-Radikale mit sich selbst und der Reaktion von OH-Radikalen mit Verunreinigungen im Wasser und im Trägergas. Der Anteil der Diffusion ist dabei weitaus am größten^{3,8}.

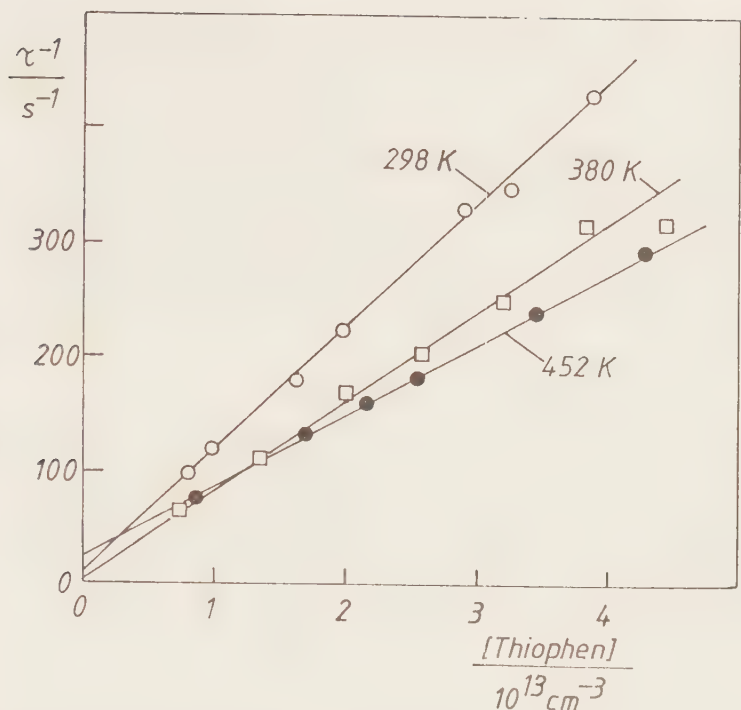


Abbildung 5: Beispiel einer Auftragung der Abklingkonstanten τ^{-1} gegen die Reaktandenkonzentration (hier Thiophen)

In Gegenwart der allermeisten in dieser Arbeit untersuchten Substanzen werden exponentielle Abklingkurven erhalten. Bei einigen Substanzen werden dagegen biexponentielle Abklingkurven des OH-Radikals beobachtet. Ein Beispiel einer solchen Abklingkurve ist in Abbildung 4 für die Reaktion von OH mit Thiophen dargestellt. Die beobachtete Resonanzfluoreszenz, I , kann dann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$I = I_{01} \exp(-t/\tau_1) + I_{02} \exp(-t/\tau_2) \quad \text{Gl. III}$$

In einem solchen Fall wird so vorgegangen, daß zunächst die Parameter des langsameren Anteils der Abklingkurve, τ_2^{-1} und I_{02} , zu längeren Zeiten hin bestimmt werden. Von der Originalkurve wird dann dieser Anteil abgezogen, und aus der übrig gebliebenen Abklingkurve werden dann die Parameter, τ_1^{-1} und I_{01} , der anfänglichen Exponentialfunktion bestimmt.

Beim Auftreten biexponentieller Abklingkurven des OH-Radikals wird davon ausgegangen, daß ein Reaktionsmechanismus gemäß Abbildung 6 vorliegt. Es handelt sich dabei um ein Gleichgewicht zwischen dem Reaktan-

den und dem OH-Radikal einerseits und dem daraus gebildeten Addukt andererseits, wie es bereits von Perry et al.⁹ für die Reaktion von OH mit Benzol und Benzolderivaten bei Raumtemperatur vorgeschlagen wurde. Dieses Gleichgewicht kann durch verschiedene Reaktionen gestört werden. Als störende Reaktion muß zunächst die Abstraktion von H-Atomen (k_1 in Abb. 6) genannt werden, die sich besonders bei höheren Temperaturen auswirken kann. Als weiterer Effekt, der das Gleichgewicht stört, ist die Diffusion von OH und dem gebildeten Addukt aus der Beobachtungszone heraus zu nennen, die formal einer Reaktion entspricht (k_4 bzw. k_{5b} in Abb. 6). Eine Folgereaktion des gebildeten Addukts (k_{5a}), die nicht zurück zu OH führt, ist von der Diffusion des Addukts (k_{5b}) nicht unterscheidbar, da nur die OH-Konzentration verfolgt wird. Daher kann nur die Summe von k_{5a} und k_{5b} als k_5 angegeben werden.

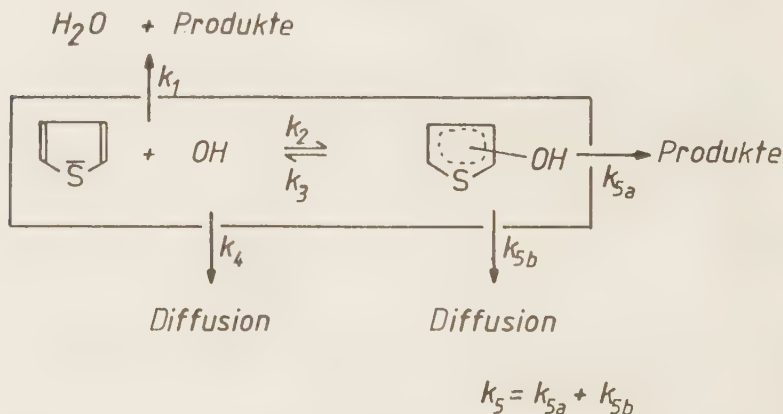


Abbildung 6: Reaktionsmechanismus der Addition von OH an ungesättigte Verbindungen

Das Differentialgleichungssystem, das aus dem in Abbildung 6 dargestellten Reaktionsmechanismus folgt, ist von Wahner^{4,8} gelöst worden und verschiedentlich^{4,5,10,11} auf Adduktbildungsreaktionen des OH-Radikals angewendet worden. Für die Abklingkonstanten, τ_1^{-1} und τ_2^{-1} , wie auch für das Verhältnis $[\text{OH}]_1/[\text{OH}]_2 = I_{O1}/I_{O2}$, ergeben sich folgende exakten Lösungen:

$$\tau_1^{-1} = (a + d)/2 + \sqrt{(a - d)^2/4 + b c} \quad \text{Gl. IV}$$

$$\tau_2^{-1} = (a + d)/2 - \sqrt{(a - d)^2/4 + b c} \quad \text{Gl. V}$$

$$I_{O1}/I_{O2} = (\tau_1^{-1} - d)/b c \quad \text{Gl. VI}$$

$$\begin{aligned} \text{mit } a &= (k_1 + k_2) [\text{Reaktand}] + k_4 \\ b &= k_3 \\ c &= k_2 [\text{Reaktand}] \\ d &= k_3 + k_5 \end{aligned}$$

Im allgemeinen können bei Temperaturen nahe der Raumtemperatur Reaktionskanäle wie die Abstraktion von H-Atomen, Diffusion von OH und dem Addukt aus dem Beobachtungsvolumen oder Folgereaktionen des Adduktes vernachlässigt werden. In diesem Fall ergeben sich für die Auswertung biexponentieller Abklingkurven folgende einfache Gleichungen:

$$\tau_1^{-1} = k_3 + k_2 [\text{Reaktand}] \quad \text{Gl. VII}$$

$$I_{01}/I_{02} = k_2/k_3 [\text{Reaktand}] \quad \text{Gl. VIII}$$

Aus den Darstellungen von τ_1^{-1} und von I_{01}/I_{02} gegen die Reaktandenkonzentration lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion k_2 bzw. k_3 bestimmen.

Die Regressionsrechnungen zur Bestimmung der Parameter von exponentiellen und biexponentiellen Abklingkurven werden nach Bevington¹² durchgeführt. Die Poissonverteilung der Zählraten der einzelnen Kanäle der Abklingkurven ist dabei berücksichtigt. Die lineare Regressionsrechnung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgt nach Cvetanovic et al.¹³. Die Abklingkonstanten bzw. die Werte für I_{01}/I_{02} werden dabei entsprechend ihren Fehlern gewichtet.

Die Berechnung von Aktivierungsenergien, E_a , und Vorfaktoren, A, aus den Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten erfolgt mit Hilfe einer linearen Regression¹³ nach der Arrhenius-Beziehung:

$$k = A \exp(-E_a/R T) \quad \text{Gl. IX}$$

Alle im folgenden angegebenen Fehlergrenzen sind 2 σ -Fehlergrenzen. Angegeben ist jeweils nur der statistische Fehler. Mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetzes läßt sich für die Bestimmung einer Geschwindigkeitskonstanten ein möglicher systematischer Fehler von etwa 10 % abschätzen, der im wesentlichen auf den Fehler bei der Bestimmung des Dampfdrucks des Reaktanden im Sättiger (ca. 5 % Fehler) und der Fehler der Durchflußmeßgeräte (jeweils 1 % bezogen auf den Vollausschlag) und der Druckmeßgeräte (je 0,5 %) beruht, deren Daten für die Berechnung der Konzentration des Reaktanden im Reaktionsgefäß notwendig sind (vergleiche Anhang A.1).

Für die Bestimmung der Temperatur im Reaktionsgefäß kann ein Fehler von 0,5 K angenommen werden. Dieser geringe Fehler ist vernachlässigbar klein für die Berechnung von Aktivierungsenergien. Da während der Meßreihen zur Bestimmung der Aktivierungsenergien praktisch nur die Temperatur des Reaktionsgefäßes geändert wird, sollten systematische Fehler, die bei der Bestimmung des absoluten Wertes einer Geschwindigkeitskon-

stanten eine Rolle spielen, für die Bestimmung der Aktivierungsenergie keinen Effekt mehr haben, da der Fehler bei jeder Temperatur gleich sein sollte.

2.8 Gase und Chemikalien

2.8.1 Reinheit der Gase und Chemikalien

Die Hersteller und die Reinheit der in dieser Arbeit verwendeten Substanzen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Alle Substanzen wurden ohne weitere Reinigung verwendet, da bis auf Oxazol die Chemikalien eine ausreichende Reinheit aufweisen.

Je größer die zu messende Reaktivität einer Substanz gegenüber OH ist, um so unempfindlicher wird das Meßverfahren gegenüber Verunreinigungen. Für eine signifikante Verfälschung der Geschwindigkeitskonstanten muß die Verunreinigung einen größeren oder ähnlichen Sättigungsdampfdruck wie die zu untersuchende Substanz haben und zudem eine ähnliche oder größere Reaktivität gegenüber OH aufweisen. Da reaktive Substanzen nur in geringen Konzentrationen in die Reaktionszelle dosiert werden müssen, sind die Sättigertemperaturen im allgemeinen auch sehr niedrig (z.B. $-60,5^{\circ}\text{C}$ bei Furan und $-40,7^{\circ}\text{C}$ bei Oxazol). Es ist also anzunehmen, daß der destillative Effekt bei dem Sättigungsverfahren sehr effektiv ist und schwerer flüchtige Verbindungen weitgehend im Sättiger zurückbleiben. Leichter flüchtige Verunreinigungen werden aus dem Sättiger entfernt, indem vor Beginn der Meßreihen der Sättiger für einige Zeit bei höheren Temperaturen (meist Raumtemperatur) als der eigentlichen Sättigertemperatur betrieben wird. Einen Hinweis auf die Reinheit einer Substanz liefert die zu Beginn und am Ende einer Meßreihe gemessene Geschwindigkeitskonstante. Stimmen diese bei sonst gleichen Bedingungen überein, so kann man eine An- oder Abreicherung von reaktiveren Verunreinigungen ausschließen. Nur im Falle des 1,2,4-Triazols war eine signifikante Änderung der Geschwindigkeitskonstanten während des Meßzeitraums bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen feststellbar. Bei allen anderen Substanzen waren die Geschwindigkeitskonstanten bei Raumtemperatur und 133 mbar Druck zu Anfang und zu Ende der jeweiligen Untersuchung gleich.

Das Oxazol ist nur in technischer Qualität (ca. 90 % Reinheit) erhältlich. Die Hauptverunreinigung des Oxazols ist nach Angaben des Herstellers Acetonitril, das nach eigenen gaschromatographischen Analysen¹⁴ zu 4,9 % in Oxazol (92,4 %) enthalten ist. Acetonitril hat einen ähnlichen Dampfdruck wie Oxazol, seine Reaktivität gegenüber OH-Radikalen ($k = 1,9\text{--}2,4 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 15-17) ist aber vergleichsweise gering (nur ca. 0,3 % der Reaktivität des Oxazols) und kann daher vernachlässigt werden. Weitere unbekannte Verunreinigungen sind zu 1,0 %, 0,3 %, 0,6 % und 0,7 % im Oxazol enthalten. Mögliche leichter flüchtige Verunreinigungen wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren durch Betreiben des Sätti-

gers für einige Stunden bei Raumtemperatur aus dem Gemisch vertrieben. Da Oxazol sehr reaktiv gegenüber OH ist und der Sättiger während der Meßreihen bei nur etwa -40°C betrieben wird, wird angenommen, daß schwerer flüchtige Verbindungen darin zurückbleiben und die Reaktion des Oxazols mit OH nicht stören. Verunreinigungen mit ähnlichem Dampfdruck wie Oxazol (z. B. Acetonitril) wären destillativ nur sehr schwierig abzutrennen gewesen.

Tabelle 1: Hersteller und Reinheit der verwendeten Chemikalien

Substanz	Hersteller	Reinheit
Argon	Messer-Griesheim	99,99% %
Pyrrrol	Merck-Schuchardt	98 %
Furan	Fluka AG	>99 %
Thiophen	Riedel de Haen	99 %
Pyridin	Merck	>99,7 %
Imidazol	Merck	99 %
Oxazol	Sigma Chemical Company	ca. 90 %
Thiazol	Fluka AG	99 %
1,2,4-Triazol	Merck-Schuchardt	98 %
Tetrahydrothiophen	Janssen Chimica	99 %
Dimethylsulfid	Fluka AG	99,9 %
Phenol	Riedel de Haen	99,9 %
Wasser		bidestilliert

2.8.2 Überprüfung der Dampfdruckdaten

Die Dampfdruckdaten einer Substanz sind von entscheidender Bedeutung für die Berechnung der Reaktandenkonzentration in der Reaktionszelle. Die Sättigertemperaturen und die verwendeten Antoine-Konstanten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Um zu überprüfen, ob die Dampfdruckkurven die korrekte Reaktandenkonzentration liefern, wird am Ausgang des Dosiersystems eine Waschflasche angebracht, die mit einem Lösungsmittel beschickt ist. Eine bestimmte Zeit wird dann der Gasstrom aus dem Dosiersystem durch diese Waschflasche geleitet, dann auf ein definiertes Volumen (100 ml) aufgefüllt, und schließlich wird die Konzentration des Reaktanden mit Hilfe eines UV-Spektrometers (Kontron Uvikon 860) bestimmt. Im Falle des Phenols wurde die Menge jodometrisch bestimmt¹⁸ (näheres siehe im Anhang).

Die für die verschiedenen Substanzen erhaltenen Dampfdrücke sind in Tabelle 3 aufgeführt. Dort sind auch die verwendeten Lösungsmittel und die Wellenlängen angegeben, bei denen jeweils die Konzentration bestimmt wurde. Bei allen Substanzen wurde mit Hilfe einer zweiten nachgeschalte-

Tabelle 2: Dampfdruckdaten

Substanz	Antoine Konstanten: **			Literatur	T-Bereich (in °C)	$\bar{v}_{\text{Sätt.}}$ (in °C)
	A	B	C			
Pyrrol	1502,286	7,42103	210,530	19	65,7-166,1	-18,1
Furan	1629,110	8,43283	273,15*	20, 21	-100,0- 26,5	-60,5
Thiophen	1919,37	8,446	273,15*	22, 23	- 10,9- 30,5	-32,7
Pyridin	1385,390	7,18361	216,338	24	47,3-115,5	53,9
Imidazol	3333,3	9,3048	273,15*	22	138,2-257,0	91,6
Oxazol	1951,300	8,83583	273,15*	25	- 64,3- -9,8	-40,7
Thiazol	1424,800	7,26595	216,194	26	63,0-118,3	13,3
1,2,4-Triazol	4771,85	12,7481	273,15*	27	23 - 47	61,8
Tetrahydrothiophen	1401,939	7,12023	219,607	28	14,2- 90,7	- 9,1
Dimethylsulfid	1196,875	7,27836	242,810	29	- 22,5- 20,1	-37,4
Phenol	3540	11,546	273,15	30	5 - 32	33,8
Wasser	1791,3	8,3091	238,1	28	5 - 29	ca. 22

* Die Antoine-Konstanten wurden aus vorhandenen Dampfdruckdaten selbst berechnet

** $\lg(p/\text{mbar}) = -A/(\bar{v} + C) + B$

$\bar{v}_{\text{Sätt.}}$ = Sättigertemperatur

Tabelle 3: Korrigierte Dampfdrücke der Reaktanden

Substanz	$\bar{v}_{\text{Sätt.}}$	$p_{\text{R lit}}^{\text{S}}$	$p_{\text{R gem}}^{\text{S}}$	Abweichung	Lsgs.mittel	λ_{UV}
	°C	mbar	mbar	%		nm
Pyrrol	-18,1	0,411	0,622	+51,4	Methanol	209
Thiophen	-32,7	2,91	2,85	- 2,1	Cyclohexan	233
Pyridin	53,9	114,04	126,81	+11,2	Cyclohexan	252
Imidazol	91,6	1,47	1,43	- 2,5	Methanol	207
Oxazol	-40,7	2,77	2,33	-15,8	Methanol	208
Thiazol	13,3	11,42	14,25	+24,8	Wasser	234
1,2,4-Triazol	61,8	1,031	1,083	+ 5,1	Wasser*	-

$\bar{v}_{\text{Sätt.}}$: Sättigertemperatur

$p_{\text{R lit}}^{\text{S}}$: aus Antoine-Gleichung berechneter Dampfdruck

$p_{\text{R gem}}^{\text{S}}$: aus UV-Spektrometrie bzw. Jodometrie bestimmter Dampfdruck

λ_{UV} : Wellenlänge, bei der die Substanzkonzentration bestimmt wurde

* Überprüfung des Dampfdruckwertes erfolgte durch Jodometrie (siehe ...)

ten Waschflasche getestet, ob auch tatsächlich die gesamte Substanzmenge in der 1. Waschflasche gelöst wurde. In der nachgeschalteten 2. Waschflasche wurde in keinem Fall eine meßbare Menge von Substanz gefunden.

Außer bei Thiazol und Pyrrol liegen die Abweichungen der Dampfdruckdaten aus den Antoine-Gleichungen und aus der Überprüfung innerhalb der Fehlergrenzen, die für die Berechnung des Dampfdrucks bzw. der Reaktandenkonzentration in der Reaktionszelle angenommen werden können (ca. 10 %). Die großen Abweichungen bei Thiazol und Pyrrol (+24,8 % bzw. +51,4 %) lassen sich dadurch erklären, daß die Sättigungstemperaturen sehr weit außerhalb der Gültigkeit der jeweiligen Antoine-Gleichung liegen (siehe Tabelle 2). Bei Furan, Tetrahydrothiophen, Dimethylsulfid und 1,2,4-Triazol wurde darauf verzichtet den Dampfdruck zu überprüfen. Bei Furan ist der Dampfdruck bei der Sättigungstemperatur wohldefiniert. Bei Tetrahydrothiophen und Dimethylsulfid weicht die Sättigungstemperatur nur geringfügig vom Gültigkeitsbereich der jeweiligen Antoine-Gleichung ab, so daß eine Extrapolation der Dampfdruckkurve ohne weitere Überprüfung statthaft ist. Bei 1,2,4-Triazol konnte nur ein oberer Grenzwert der Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden, so daß eine genauere Bestimmung des Dampfdrucks nicht nötig ist (siehe Kapitel 3.3.3).

Bei den Bestimmungen der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten wurde immer zunächst von der Dampfdruckkurve entsprechend der in der Literatur angegebenen Antoine-Konstanten (bzw. aus Dampfdruckdaten selbst berechneten Antoine-Konstanten) ausgegangen und die Reaktandenkonzentrationen demgemäß berechnet. Die relativ zeitaufwendige Überprüfung der Dampfdrücke wurde nachträglich durchgeführt und die Geschwindigkeitskonstanten wurden entsprechend korrigiert. Die Korrektur erfolgte allerdings nur, wenn die Abweichung mehr als 5 % betrug, da die Überprüfung der Dampfdruckdaten auch nur auf etwa 5 % genau erfolgen kann. Die Geschwindigkeitskonstanten von Pyrrol, Pyridin, Oxazol, Thiazol und Phenol sind daraufhin entsprechend korrigiert worden.

3. Ergebnisse

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurde, wenn nicht anders angegeben, bei einem Druck in der Reaktionszelle von etwa 133 mbar und einer Wasserkonzentration von $1,7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ durchgeführt. Unter diesen Bedingungen ist einerseits die Löschung des elektronisch angeregten OH ($A^2\Sigma^+$) durch Argon und Wasser noch gering, andererseits nimmt die Diffusion der OH-Radikale aus dem Beobachtungsvolumen heraus bei höheren Drücken als 133 mbar kaum noch ab³. Sie bestimmt im wesentlichen die Größe des Wertes für die Abklingkonstante τ_0^{-1} in Abwesenheit des Reaktanden. Die Blitzenergie beträgt bei allen Messungen 2 J.

Außer bei Pyridin und Phenol, die auch bei niedrigeren Temperaturen als Raumtemperatur (bis zu 245 K) untersucht wurden, wurde bei den anderen Substanzen die Temperatur der Reaktionszelle zwischen Raumtemperatur (298 K) und maximal 471 K variiert. Bei Pyrrol wurde die Druckabhängigkeit zwischen 29 und 669 mbar untersucht und bei Furan und Thiophen wurde durch Verdoppelung bzw. durch Verfünffachung des Drucks getestet, ob der Hochdruckgrenzwert mit 133 mbar bereits erreicht ist. Das 1,2,4-Triazol wurde nur bei Raumtemperatur untersucht.

In diesem Kapitel werden, wenn nicht anders angegeben, die Geschwindigkeitskonstanten, die aus den Anfangssteigungen der OH-Abklingkurven nach Gleichung II ermittelt wurden, mit $k_{\text{Anf.}}$ bezeichnet, die aus der Gleichung VII näherungsweise erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_2 werden k_{Add} genannt und die aus Gleichung VIII erhaltene Geschwindigkeitskonstanten k_3 tragen die Bezeichnung $k_{\text{uni.}}$

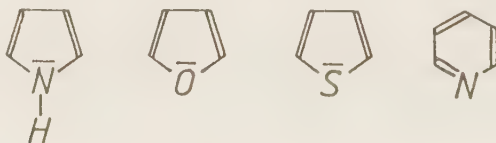


Abbildung 7: Struktur von Pyrrol, Furan, Thiophen und Pyridin

3.1 Heterocyclen mit einem Heteroatom

Bei den hier untersuchten Substanzen handelt es sich sowohl um fünf-gliedrige heterocyclische Aromaten (Pyrrol, Furan und Thiophen) als auch um einen sechsgliedrigen Heterocyclus (Pyridin). Die Strukturen der einzelnen Substanzen sind in Abbildung 7 dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, $k_{\text{Anf.}}$, der Reaktion dieser Substanzen mit OH ist in Abbildung 8 in Arrhenius-Form für einen Totaldruck von etwa 133 mbar in der Reaktionszelle dargestellt. Zum Vergleich ist zusätzlich die Temperaturabhängigkeit der Reaktion von OH mit Benzol (Geschwindigkeitskonstanten bei 133 und 266 mbar) nach Witte et al.⁵ angegeben.

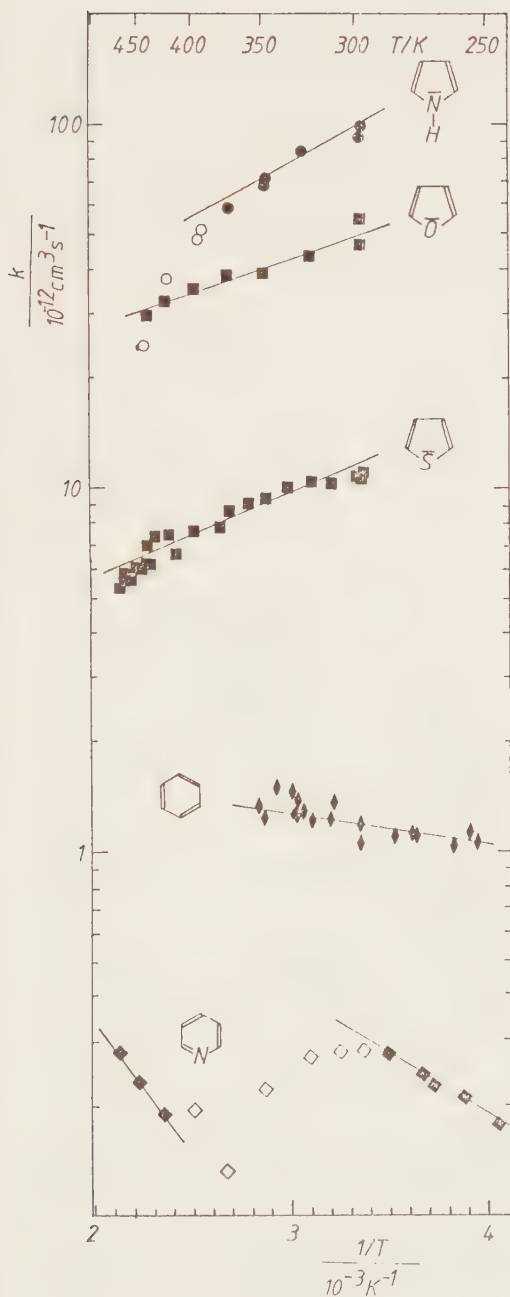


Abbildung 8: Temperaturabhängigkeit der Reaktion von OH mit Pyrrol, Furan, Thiophen, Benzol und Pyridin. Die offenen Symbole (O) und ($\diamond$) wurden nicht für eine Ausgleichsrechnung herangezogen. Die Daten für die Reaktion von OH mit Benzol stammen von Witte et al.⁵ und sind zum Vergleich mit aufgeführt.

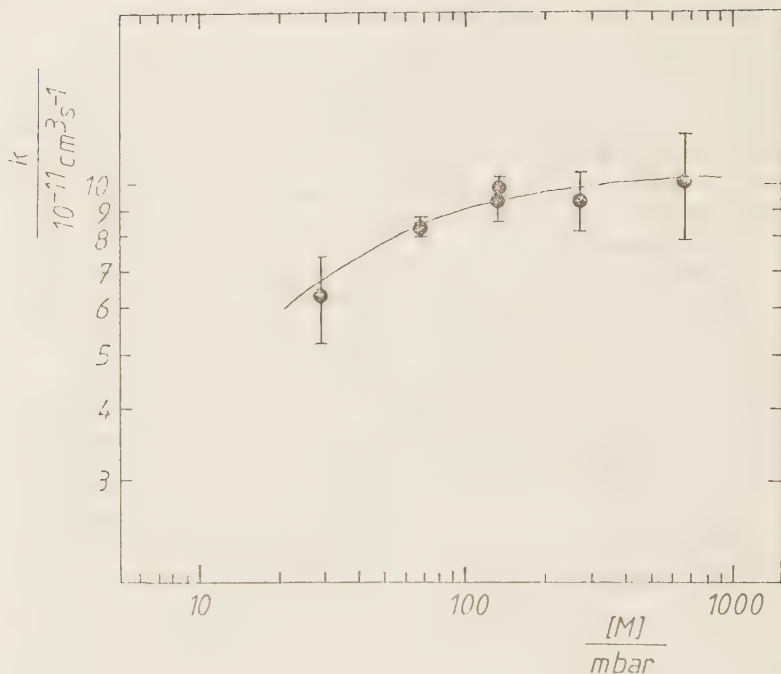


Abbildung 9: Druckabhängigkeit der Reaktion von OH mit Pyrrol

3.1.1 Pyrrol

Die Reaktion von OH mit Pyrrol wurde bei Temperaturen zwischen 298 und 442 K bei einem Druck von 133 mbar untersucht. Bei 298 K wurde der Druck zusätzlich zwischen 28 und 669 mbar variiert.

Die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, $k_{\text{Anf.}}$, ist in Abbildung 9 doppelt logarithmisch gegen den Druck aufgetragen. Die temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten k_0 und der Hochdruckgrenzwert k_{∞} wurden mit Hilfe der von Troe^{31,32} entwickelten Gleichung

$$k = k_0[M] / (1 + k_0[M]/k_{\infty}) * F \quad \text{Gl. X}$$

iterativ angepasst. Die Konstante F wurde dabei auf einen Wert von 0,6 gesetzt. Es ergeben sich folgende Werte:

$$k_0 = 8 \times 10^{-28} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\infty} = 1,1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Der Halbwertsdruck beträgt 18 mbar. Bei Raumtemperatur wird für 134 ... 130 mbar eine mittlere Geschwindigkeitskonstante von

$$k(298\text{ K}) = (9,61 \pm 0,76) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

erhalten. Das bedeutet, daß der Hochdruckgrenzwert, wie im Falle des Benzols⁵, bei etwa 133 mbar praktisch erreicht ist.

Außer bei einigen Meßreihen bei Raumtemperatur, wurden im gesamten Temperaturbereich biexponentielle OH-Abklingkurven erhalten. Die Auswertung erfolgte daher entsprechend den Gleichungen VII und VIII. Die daraus erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_{Add} und k_{uni} , wie auch Geschwindigkeitskonstanten, die aus der Anfangssteigung der Abklingkurven gewonnen wurden (nach Gleichung II), $k_{\text{Anf.}}$, sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH mit Pyrrol

T	P	$k_{\text{Anf.}}$	N	k_{Add}	N	k_{uni}	N
K	mbar	$10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$		$10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$		s^{-1}	
298	29	$63,2 \pm 11,0$	11	-	-	-	-
298	68	$83,2 \pm 1,3$	10	$93,1 \pm 7,3$	5	$9,5 \pm 3,7$	5
298	136	$99,1 \pm 2,0$	14	$110,9 \pm 2,6$	5	$6,5 \pm 0,6$	5
298	134	$93,1 \pm 7,3$	13	-	-	-	-
298	269	$93,1 \pm 11,0$	17	-	-	-	-
298	669	$101,0 \pm 21,8$	8	-	-	-	-
327	135	$83,9 \pm 2,0$	11	$91,8 \pm 2,6$	9	$9,9 \pm 1,8$	9
347	136	$71,3 \pm 2,0$	14	$83,2 \pm 4,0$	6	$12,3 \pm 2,9$	6
348	132	$68,7 \pm 4,6$	10	$74,0 \pm 9,2$	8	$12,3 \pm 5,5$	8
372	134	$59,4 \pm 3,3$	17	$67,4 \pm 5,9$	10	$10,8 \pm 2,9$	10
392	134	$51,5 \pm 2,0$	9	$56,1 \pm 2,0$	8	$15,7 \pm 4,6$	6
395	134	$48,5 \pm 1,7$	9	$61,3 \pm 5,0$	5	$12,3 \pm 4,6$	5
422	133	$37,6 \pm 2,0$	13	$41,6 \pm 5,3$	8	$13,7 \pm 7,3$	8
442	133	$24,4 \pm 2,0$	12	$27,7 \pm 4,6$	8	29 ± 25	6

Im Temperaturbereich von 298 bis 372 K wird aus $k_{\text{Anf.}}$ eine Aktivierungsenergie von

$$E_a = -(5,7 \pm 1,0) \text{ kJ mol}^{-1}$$

und ein Vorfaktor von

$$A = (9,8 \pm 3,8) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

erhalten. Oberhalb von 372 K nehmen die Geschwindigkeitskonstanten sehr schnell ab und zeigen mit größer werdender Temperatur eine zunehmende Differenz zu den extrapolierten Werten der Temperaturabhängigkeit im Bereich von 298 bis 372 K. Sie werden daher für die Berechnung der Aktivierungsenergie nicht berücksichtigt. Die Geschwindigkeitskonstanten, k_{uni} , die für den unimolekularen Zerfall eines eventuell entstandenen Adduktes Pyrrol-OH zurück zu OH und Pyrrol nach Gleichung VIII erhalten

werden, sind nahezu unabhängig von der Temperatur. Daher wird aus diesen Werten keine Aktivierungsenergie berechnet.

3.1.2 Furan

Die Reaktion von OH mit Furan wurde im Temperaturbereich von 298 bis 440 K untersucht. Im gesamten Temperaturbereich sind die OH-Abklingkurven exponentiell. Die Auswertung erfolgt daher nach Gleichung II. Für Raumtemperatur erhält man eine Geschwindigkeitskonstante von

$$k(298\text{ K}) = (5,10 \pm 0,59) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Aus den Werten für $k_{\text{Anf.}}$ wird für Drücke um 133 mbar und für den Temperaturbereich von 298 bis 440 K eine Aktivierungsenergie von

$$E_a = -(3,6 \pm 0,8) \text{ kJ mol}^{-1}$$

und ein Vorfaktor von

$$A = (1,2 \pm 0,3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

erhalten. Bei einer Verdopplung des Totaldrucks ist auch bei verschiedenen Temperaturen keine signifikante Änderung der Geschwindigkeitskonstanten feststellbar. Daraus läßt sich schließen, daß der Hochdruckgrenzwert bei 133 mbar erreicht ist.

Tabelle 5: Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Furan mit OH

T	p	$k_{\text{Anf.}}$	N	T	p	$k_{\text{Anf.}}$	N
K	mbar	$10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$		K	mbar	$10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	
298	138	46,6 $\pm$ 3,9	6	372	268	34,4 $\pm$ 5,4	6
299	268	46,6 $\pm$ 9,0	7	399	138	35,3 $\pm$ 1,9	6
299	269	49,1 $\pm$ 2,7	7	424	138	32,4 $\pm$ 1,4	7
323	138	43,6 $\pm$ 2,3	6	424	269	35,7 $\pm$ 3,1	9
350	134	38,9 $\pm$ 2,8	7	422	269	34,0 $\pm$ 2,2	8
349	267	46,4 $\pm$ 2,9	7	422	271	35,1 $\pm$ 2,2	4
373	140	38,5 $\pm$ 2,5	7	440	137	29,4 $\pm$ 1,7	6

3.1.3 Thiophen

Die Reaktion von OH mit Thiophen wurde im Temperaturbereich von 298 bis 471 K untersucht. Für Raumtemperatur ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante von

$$k(298\text{ K}) = (1,08 \pm 0,07) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Aus den Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{Anf.}}$ wird für Drücke um ca. 133 mbar und im gesamten Temperaturbereich eine Aktivierungsenergie von

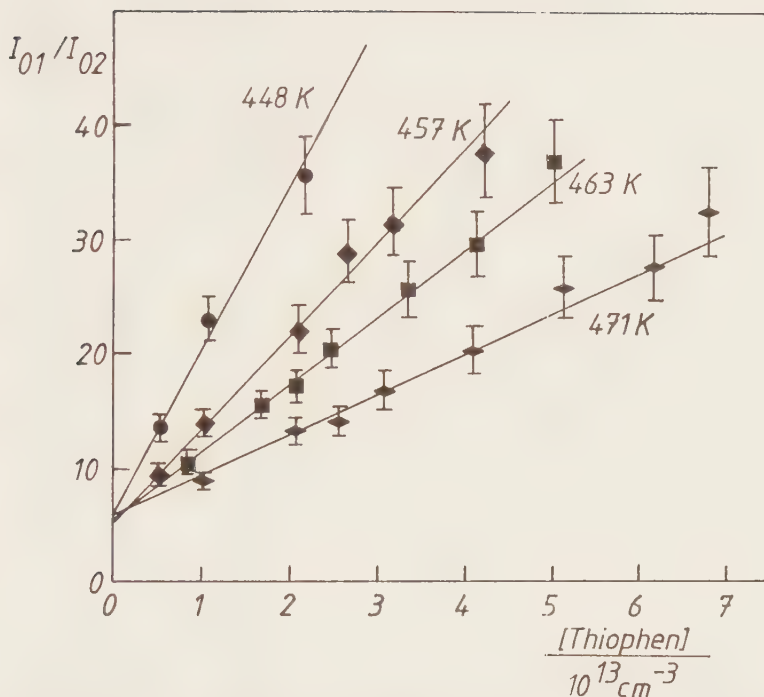


Abbildung 10: Auftragung des Verhältnisses I_{01}/I_{02} gegen die Thiophen-konzentration bei verschiedenen Temperaturen

$$E_a = -(4,5 \pm 0,9) \text{ kJ mol}^{-1}$$

und ein Vorfaktor von

$$A = (1,9 \pm 0,5) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

erhalten. Bei Raumtemperatur wurde die Druckabhängigkeit im Bereich von 132 bis 682 mbar untersucht. Eine leichte Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten ist zwar festzustellen, allerdings ist diese Zunahme nicht signifikant. Bei 380 K und bei 441 K wurde der Totaldruck verdoppelt und ebenfalls eine leichte aber nicht signifikante Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten festgestellt. Es kann daher auch bei Thiophen davon ausgegangen werden, daß der Hochdruckgrenzwert bei 133 mbar erreicht ist.

Zwischen 298 und 434 K sind die Abklingkurven exponentiell. Ab 434 K sind biexponentielle Abklingkurven zu beobachten und auch gemäß den Gleichungen VII und VIII auswertbar. Eine typische Abklingkurve ist in Abbildung 4 (Kapitel 2.7) dargestellt. Eine Darstellung des Verhältnisses von I_{01}/I_{02} gegen die Reaktandenkonzentration ist für verschiedene Temperaturen in Abbildung 10 dargestellt. Aus der Steigung dieser Geraden wird nach Gleichung VIII (mit Hilfe des nach Gleichung VII ermit-

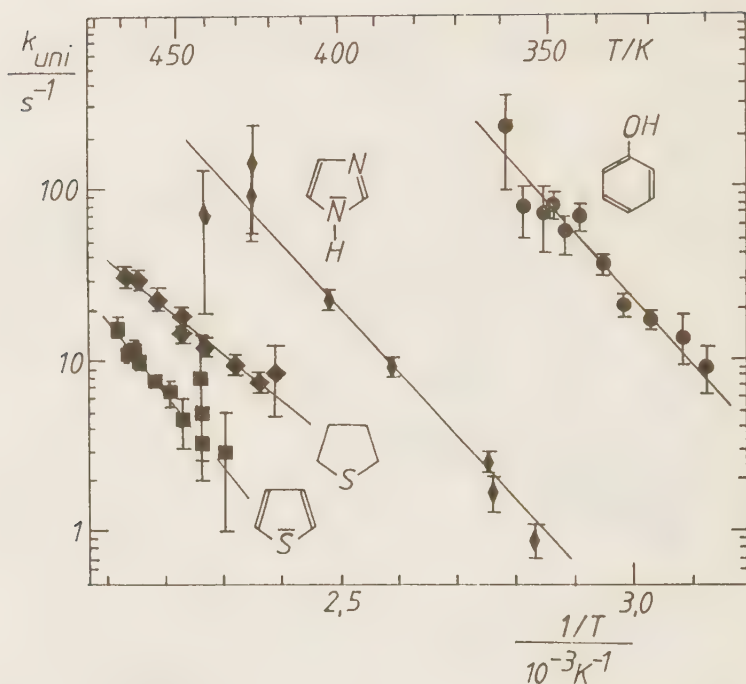


Abbildung 11: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_{uni} des Zerfalls der Aromat-OH Addukte zurück zu den Ausgangssubstanzen. (■) Thiophen-OH-Addukt; (◆) Tetrahydrothiophen-OH-Addukt; (◆) Imidazol-OH-Addukt; (●) Phenol-OH-Addukt

telten Wertes für k_{Add}) die Geschwindigkeitskonstante k_{uni} ermittelt. Die Geschwindigkeitskonstanten k_{Add} , k_{uni} und k_{Anf} . (nach Gleichung II) sind in Tabelle 6 aufgeführt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{uni} , die in Abbildung 11 dargestellt ist, ergibt sich eine Aktivierungsenergie von

$$E_a = (84 \pm 12) \text{ kJ mol}^{-1}$$

und ein Vorfaktor von etwa $3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, der aber Fehlergrenzen von etwa 1,5 Größenordnungen aufweist.

Tabelle 6: Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Thiophen mit OH

T	P	k _{Anf.}	N	k _{Add}	N	k _{uri}	N
K	mbar	10 ⁻¹² cm ³ s ⁻¹		10 ⁻¹² cm ³ s ⁻¹		s ⁻¹	
298	132	10,6 ^{+0,5}	12	-	-	-	-
298	140	10,9 ^{+0,7}	10	-	-	-	-
300	138	10,9 ^{+0,5}	19	-	-	-	-
300	264	11,7 ^{+0,9}	9	-	-	-	-
299	682	13,1 ^{+2,3}	7	-	-	-	-
312	140	10,4 ^{+0,5}	13	-	-	-	-
322	134	10,5 ^{+0,7}	11	-	-	-	-
335	139	10,1 ^{+0,5}	10	-	-	-	-
349	134	9,4 ^{+0,3}	14	-	-	-	-
360	137	9,1 ^{+0,5}	7	-	-	-	-
373	132	8,7 ^{+0,5}	17	-	-	-	-
380	136	7,8 ^{+0,3}	10	-	-	-	-
380	271	8,3 ^{+0,4}	9	-	-	-	-
400	137	7,7 ^{+0,4}	10	-	-	-	-
414	136	6,6 ^{+0,3}	11	-	-	-	-
422	139	7,5 ^{+0,3}	9	-	-	-	-
434	139	7,4 ^{+0,2}	8	7,6 ^{+0,2}	3	3 ⁺²	3
434	139	7,5 ^{+0,2}	9	-	-	-	-
438	135	6,3 ^{+0,2}	11	-	-	-	-
442	132	6,3 ^{+0,3}	9	6,5 ^{+0,3}	4	3,2 ^{+0,6}	4
442	138	7,2 ^{+0,2}	10	7,6 ^{+0,3}	5	8 ⁺⁶	5
442	139	7,0 ^{+0,2}	15	7,4 ^{+0,2}	8	5 ⁺³	7
441	267	7,5 ^{+0,3}	10	-	-	-	-
448	136	6,0 ^{+0,2}	11	6,6 ^{+0,4}	3	4,6 ^{+1,5}	3
452	132	6,1 ^{+0,2}	9	6,3 ^{+0,1}	6	6,5 ^{+1,2}	6
457	133	5,6 ^{+0,2}	11	6,2 ^{+0,2}	6	7,6 ^{+0,8}	6
463	132	5,9 ^{+0,4}	9	6,1 ^{+0,2}	7	10,3 ^{+1,0}	7
465	137	5,4 ^{+0,1}	8	6,0 ^{+0,3}	7	11,8 ^{+1,8}	7
468	133	5,6 ^{+0,3}	9	6,1 ^{+0,3}	7	11,4 ^{+1,5}	7
471	136	5,3 ^{+0,5}	11	6,2 ^{+0,4}	9	15,8 ^{+2,2}	8

3.1.4 Pyridin

Die Reaktion von OH mit Pyridin wurde im Temperaturbereich von 246 bis 468 K untersucht. Im gesamten Temperaturbereich kann nichtexponentielles Abklingen der OH-Konzentration beobachtet werden. Aus diesem Grund kann lediglich eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten aus den Anfangssteigungen der Abklingkurven gemäß Gleichung II erfolgen. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 7 aufgeführt. Eine Druckabhängigkeit

der Reaktion wurde nicht untersucht. Die Geschwindigkeitskonstante, $k_{\text{Anf.}}$, nimmt im Temperaturbereich von 246 bis 297 K zu, verringert sich dann bis zu einer Temperatur von 373 K auf etwa die Hälfte nimmt dann bis zur maximal erreichten Temperatur von 468 K wieder zu. Im Temperaturbereich von 246 bis 286 K wird eine Aktivierungsenergie von

$$E_a = (6,3 \pm 0,8) \text{ kJ mol}^{-1}$$

und ein Vorfaktor von

$$A = (3,5 \pm 1,4) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

erhalten und im Temperaturbereich von 423 bis 468 K beträgt die Aktivierungsenergie

$$E_a = (15 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$$

und der Vorfaktor

$$A = (1,2 \pm 0,7) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Zwischen den Temperaturen von 286 bis 423 K kann aus mechanistischen Gründen keine Temperaturabhängigkeit bestimmt werden (siehe Kapitel 4.1). Bei Raumtemperatur wird eine Geschwindigkeitskonstante von $(2,56 \pm 0,14) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ gemessen. Aus der Extrapolation der Temperaturabhängigkeit auf Raumtemperatur ergeben sich folgende Werte für k (298 K):

Bereich von 246 bis 286 K: $k(298 \text{ K}) = 2,8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Bereich von 423 bis 468 K: $k(298 \text{ K}) = 3,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Tabelle 7: Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Pyridin mit OH

T	p	$k_{\text{Anf.}}$	N	T	p	$k_{\text{Anf.}}$	N
K	mbar	$10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$		K	mbar	$10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	
246	139	$0,159 \pm 0,025$	21	323	138	$0,245 \pm 0,023$	7
258	133	$0,190 \pm 0,018$	17	348	138	$0,199 \pm 0,014$	5
268	139	$0,207 \pm 0,021$	7	373	138	$0,119 \pm 0,016$	9
272	133	$0,221 \pm 0,021$	21	398	139	$0,175 \pm 0,012$	12
286	138	$0,250 \pm 0,020$	25	423	138	$0,191 \pm 0,015$	8
297	139	$0,256 \pm 0,014$	30	448	139	$0,209 \pm 0,015$	12
308	137	$0,254 \pm 0,014$	9	468	141	$0,252 \pm 0,012$	11

3.2 Heterocyclen mit zwei Heteroatomen

In dieser Versuchsreihe wurden die zu den unter 3.1 untersuchten Heterocyclen entsprechenden Aza-Derivate untersucht. Die Struktur der Verbindungen Imidazol, Oxazol und Thiazol sind in Abbildung 12 dargestellt. Sie können von Pyrrol, Furan und Thiophen abgeleitet werden, in dem die (=CH-)Gruppe in β -Stellung zum jeweiligen Heteroatom durch die Azagruppe (=N-) ersetzt wird.

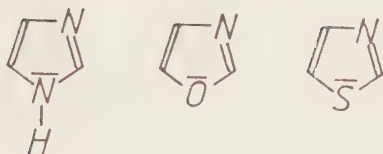


Abbildung 12: Struktur von Imidazol, Oxazol und Thiazol

Abbildung 13 gibt die Arrhenius-Darstellungen der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH mit Imidazol, Oxazol und Thiazol für einen Totaldruck im Reaktionsgefäß von etwa 133 mbar wieder.

Bei diesen Substanzen wurde keine Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten untersucht.

3.2.1 Imidazol

Die Reaktion von OH mit Imidazol wurde im Temperaturbereich von 297 bis 440 K untersucht. Oberhalb einer Temperatur von 353 K können biexponentielle Abklingkurven von OH beobachtet und ausgewertet werden. In Tabelle 8 sind die Geschwindigkeitskonstanten aufgeführt, die nach Gleichung II ($k_{\text{Anf.}}$), Gleichung VII (k_{Add}) und Gleichung VIII (k_{uni}) erhalten werden. In Abbildung 14 sind für verschiedene Temperaturen die Verhältnisse I_{01}/I_{02} gegen die Reaktandenkonzentration aufgetragen, deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante k_{uni} liefert.

Für Raumtemperatur wird eine Geschwindigkeitskonstante, $k_{\text{Anf.}}$, der Reaktion von OH mit Imidazol von

$$k_{\text{Anf.}}(298 \text{ K}) = (3,59 \pm 0,33) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

erhalten. Aus den Werten für $k_{\text{Anf.}}$ erhält man für den Temperaturbereich von 297 bis 344 K eine Aktivierungsenergie von

$$E_a = -(7,0 \pm 0,2) \text{ kJ mol}^{-1}$$

und einen Vorfaktor von

$$A = (2,2 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}.$$

Nimmt man für Temperaturen von 353 bis 425 K die Werte für k_{Add} hinzu, da in diesem Temperaturbereich $k_{\text{Anf.}}$ schon merklich stärker abnimmt als eine Extrapolation dieser Temperaturabhängigkeit vorgibt, so ergibt sich eine Aktivierungsenergie von

$$E_a = -(7,5 \pm 0,5) \text{ kJ mol}^{-1}$$

und ein Vorfaktor von

$$A = (1,8 \pm 0,3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}.$$

Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen demnach beide Temperaturabhängigkeiten und Vorfaktoren überein. Für weitere Auswertungen werden künftig nur die Werte für die Aktivierungsenergie und den Vorfaktor verwendet, die ausschließlich aus $k_{\text{Anf.}}$ im Temperaturbereich von 297 bis 344 K erhalten werden.

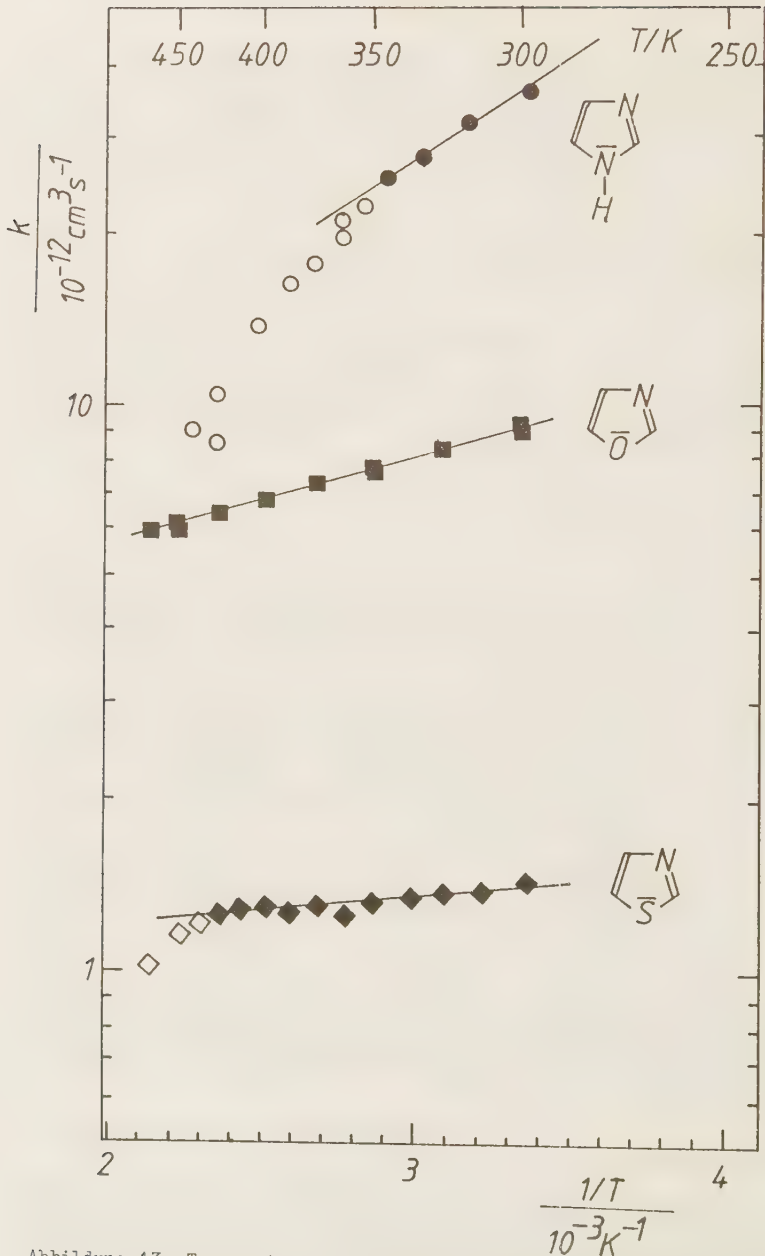


Abbildung 13: Temperaturabhängigkeit der Reaktion von OH mit Imidazol, Oxazol und Thiazol. Die offenen Symbole (O) und (◇) wurden nicht für eine Ausgleichsrechnung herangezogen

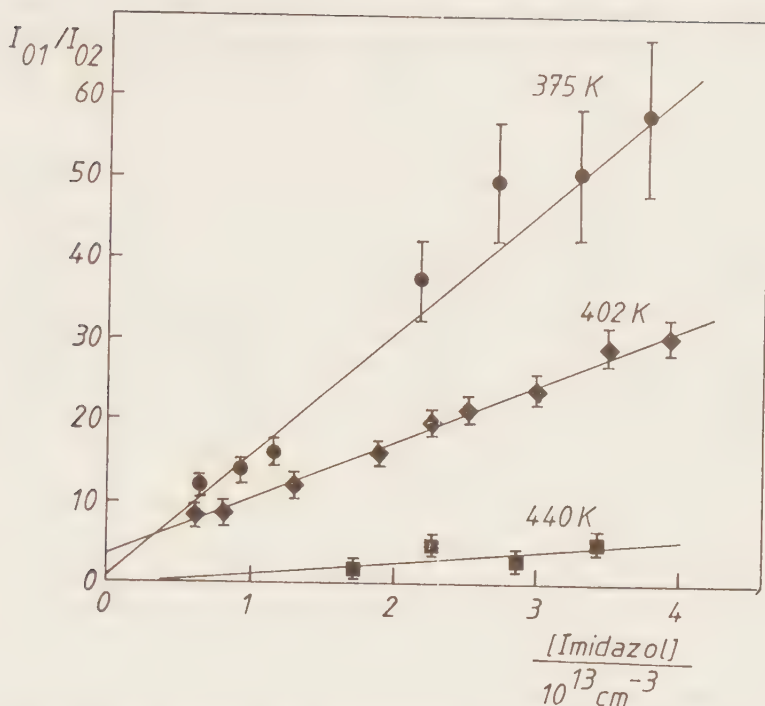


Abbildung 14: Auftragung des Verhältnisses I_{O1}/I_{O2} gegen die Imidazol-konzentration bei verschiedenen Temperaturen

Aus der Arrhenius-Darstellung der Geschwindigkeitskonstante, k_{uni} , des unimolekularen Zerfalls des Imidazol-OH Addukts zurück zu OH und Imidazol in Abbildung 11 ergibt sich für den Temperaturbereich von 353 bis 440 K eine Aktivierungsenergie von

$$E_a = (72 \pm 6) \text{ kJ mol}^{-1}$$

und ein Vorfaktor von $A = 6 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, der allerdings Fehlergrenzen etwa einer Größenordnung aufweist. Für Raumtemperatur ergibt sich ein extrapolierte Wert von

$$k_{uni}(298 \text{ K}) = 0,012 \text{ s}^{-1}.$$

Da Imidazol bei Raumtemperatur nur einen Dampfdruck von ca. 50 mbar hat, mußte der Druck im Dosiersystem von sonst ca. 1030 mbar auf etwa 270 mbar reduziert werden, um den Partialdruck an Imidazol unterhalb des Sättigungsdampfdrucks bei Raumtemperatur zu halten und dadurch ein Auskondensieren des Imidazols in den Zuleitungen zwischen Reaktandensättiger und Reaktionszelle zu vermeiden.

Tabelle 8: Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Imidazol mit OH

T	p	k _{Anf.}	N	k _{Add}	N	k _{uni}	N
K	mbar	10 ⁻¹² cm ³ s ⁻¹		10 ⁻¹² cm ³ s ⁻¹		s ⁻¹	
297	134	35,9 _{+3,3}	16	-	-	-	-
316	135	31,3 _{+0,1}	9	-	-	-	-
331	140	27,3 _{+2,5}	17	-	-	-	-
344	138	25,2 _{+0,3}	9	-	-	-	-
353	137	22,5 _{+1,0}	15	23,2 _{+0,8}	9	0,9 _{+ 0,2}	9
362	137	19,8 _{+1,0}	13	21,8 _{+0,3}	10	1,7 _{+ 0,4}	10
363	138	21,2 _{+1,6}	12	23,0 _{+0,3}	11	2,5 _{+ 0,2}	11
386	138	16,3 _{+0,3}	7	17,5 _{+0,8}	6	9,2 _{+ 1,3}	6
402	139	13,9 _{+0,5}	12	16,5 _{+0,2}	11	23 _{+ 2}	11
425	143	8,6 _{+1,2}	10	16,9 _{+1,8}	6	142 ₊₈₇	5
425	141	10,4 _{+0,7}	14	15,2 _{+1,3}	12	94 ₊₄₅	12
440	145	9,1 _{+1,1}	10	10,3 _{+2,1}	6	73 ₊₅₄	4

Tabelle 9: Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Oxazol mit OH

T	p	k _{Anf.}	N	T	p	k _{Anf.}	N
K	mbar	10 ⁻¹² cm ³ s ⁻¹		K	mbar	10 ⁻¹² cm ³ s ⁻¹	
299	136	10,11 _{+0,24}	7	373	136	7,25 _{+0,23}	10
299	135	9,83 _{+0,26}	9	398	136	6,84 _{+0,10}	9
299	135	8,96 _{+0,38}	7	398	137	6,67 _{+0,18}	8
299	139	9,17 _{+0,55}	9	423	139	6,44 _{+0,18}	9
324	135	8,29 _{+0,19}	9	448	140	6,04 _{+0,17}	9
346	136	7,68 _{+0,38}	10	449	136	6,18 _{+0,19}	8
349	135	7,68 _{+0,24}	10	468	137	5,99 _{+0,22}	8

3.2.2 Oxazol

Die Reaktion von OH mit Oxazol wurde im Temperaturbereich von 299 bis 468 K untersucht. Es ergibt sich eine Aktivierungsenergie von

$$E_a = -(2,9 \pm 0,2) \text{ kJ mol}^{-1}$$

und ein Vorfaktor von

$$A = (2,8 \pm 0,1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}.$$

Die Geschwindigkeitskonstante bei Raumtemperatur hat einen Wert von

$$k_{\text{Anf.}}(298 \text{ K}) = (9,52 \pm 0,55) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Der Druck im Reaktionsgefäß betrug zwischen 135 und 140 mbar. Die beobachteten Abklingkurven sind exponentiell. Die Geschwindigkeitskonstanten, $k_{\text{Anf.}}$, bei den verschiedenen Temperaturen sind in Tabelle 9 aufgelistet.

3.2.3 Thiazol

Die Reaktion von OH mit Thiazol wurde im Temperaturbereich von 297 bis 468 K bei Totaldrücken in der Reaktionszelle zwischen 132 und 140 mbar untersucht. Im gesamten Temperaturbereich können nichtexponentielle Abklingkurven von OH beobachtet werden, so daß eine Auswertung nach den Gleichungen VII und VIII nicht in Frage kommt und lediglich eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante, $k_{\text{Anf.}}$, aus der Anfangssteigung der Abklingkurven nach Gleichung II möglich ist. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 10 aufgeführt. Die Geschwindigkeitskonstante bei Raumtemperatur beträgt

$$k_{\text{Anf.}}(298 \text{ K}) = (1,46 \pm 0,07) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10: Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Thiazol mit OH

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{p}{\text{mbar}}$	$\frac{k_{\text{Anf.}}}{10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}}$	N	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{p}{\text{mbar}}$	$\frac{k_{\text{Anf.}}}{10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}}$	N
297	133	$1,46 \pm 0,07$	9	397	136	$1,30 \pm 0,05$	10
311	132	$1,38 \pm 0,08$	9	411	139	$1,29 \pm 0,04$	10
323	134	$1,39 \pm 0,05$	7	422	136	$1,27 \pm 0,05$	10
334	133	$1,36 \pm 0,07$	10	423	140	$1,25 \pm 0,05$	10
349	136	$1,33 \pm 0,09$	8	435	137	$1,22 \pm 0,05$	10
360	133	$1,26 \pm 0,09$	10	447	136	$1,16 \pm 0,06$	9
373	136	$1,31 \pm 0,06$	8	468	136	$1,03 \pm 0,07$	10
386	132	$1,27 \pm 0,07$	10				

Für den Temperaturbereich von 297 bis 423 K ergibt sich aus den Werten für $k_{\text{Anf.}}$ eine Aktivierungsenergie von

$$E_a = -(1,0 \pm 0,2) \text{ kJ mol}^{-1}$$

und ein Vorfaktor von

$$A = (9,4 \pm 0,7) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}.$$

Die Geschwindigkeitskonstanten oberhalb von 423 K werden nicht zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit herangezogen, da sich in der Arrhenius-Darstellung eine Krümmung abzuzeichnen beginnt, in der die Geschwindigkeitskonstante stärker abnimmt, als aus den Daten bei niedrigerer Temperatur zu erwarten gewesen wäre.

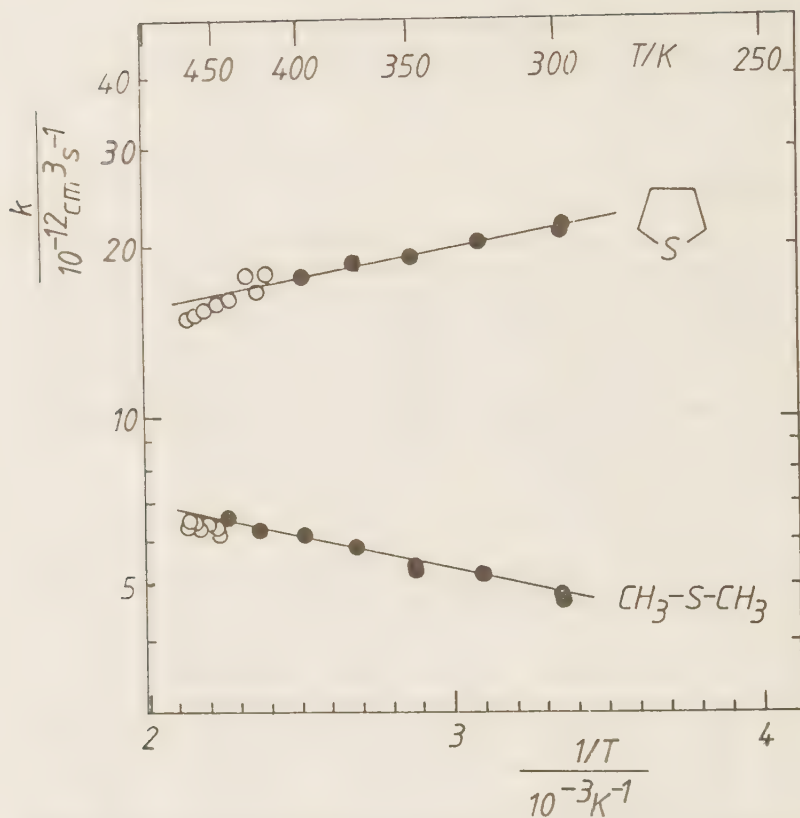


Abbildung 15: Temperaturabhängigkeit der Reaktion von OH mit Tetrahydrothiophen und Dimethylsulfid. Die offenen Symbole wurden nicht für eine Ausgleichsrechnung herangezogen.

3.3 Ergänzende Untersuchungen

Um mehr Informationen über den Mechanismus der Reaktion von OH mit Thiophen und Thiazol zu erhalten, wurde zusätzlich noch die Temperaturabhängigkeit der Reaktion von OH mit den Thioethern Tetrahydrothiophen und Dimethylsulfid untersucht. Zur Ergänzung der Untersuchungen mit stickstoffhaltigen Heterocyclen wurde der Versuch unternommen, die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH mit 1,2,4-Triazol zu bestimmen. Die Untersuchung der Reaktion von OH-Radikalen mit Phenol dient dazu, die Daten über die Reaktion von OH mit Benzolderivaten zu vervollständigen. Bei diesen Untersuchungen wurde die Druckabhängigkeit nicht untersucht.

In Abbildung 15 sind die Temperaturabhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten von Tetrahydrothiophen und Dimethylsulfid in Arrhenius-Form graphisch dargestellt.

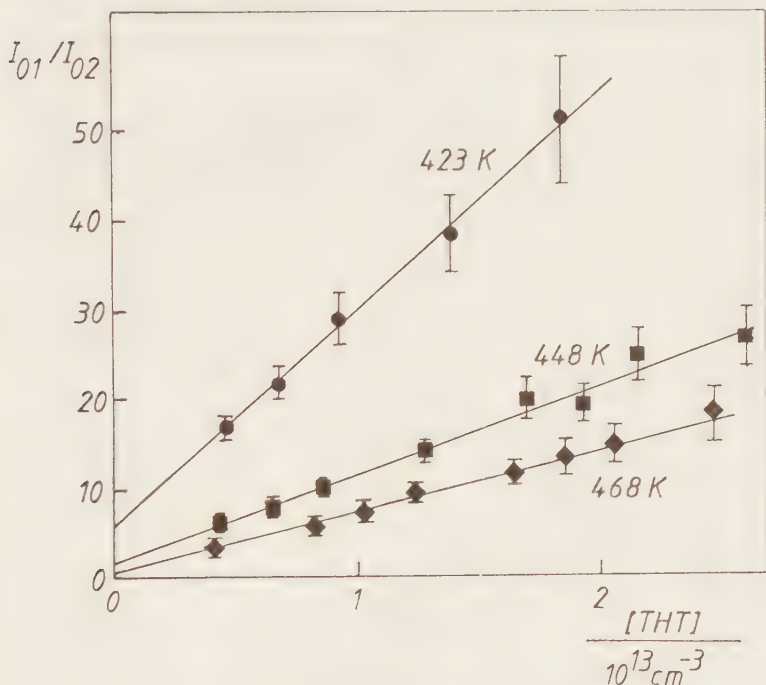


Abbildung 16: Aufzeichnung des Verhältnisses I_{01}/I_{02} gegen die Tetrahydrothiophenkonzentration bei verschiedenen Temperaturen.

3.3.1 Tetrahydrothiophen

Die Reaktion von OH mit Tetrahydrothiophen (THT) wurde im Temperaturbereich von 298 bis 468 K untersucht. Die OH-Abklingkurven sind bis zu einer Temperatur von 418 K exponentiell und werden bei 418 K und höheren Temperaturen biexponentiell und sind dann nach den Gleichungen VII und VIII auswertbar. Die Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{Anf.}}$, $k_{\text{Zw.}}$ und $k_{\text{End.}}$ sind in Tabelle 11 aufgeführt. In Abbildung 16 sind für einige Temperaturen die Verhältnisse I_{01}/I_{02} gegen die Tetrahydrothiophenkonzentration aufgetragen. Für Raumtemperatur wird eine Geschwindigkeitskonstante von

$$k_{\text{Anf.}}(298 \text{ K}) = (2,17 \pm 0,08) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

erhalten. Aus den Geschwindigkeitskonstanten, $k_{\text{Anf.}}$, wird für den Temperaturbereich von 297 bis 399 K eine Aktivierungsenergie von

$$E_a = -(2,0 \pm 0,3) \text{ kJ mol}^{-1}$$

und ein Vorfaktor von

$$A = (9,7 \pm 0,9) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

berechnet.

Aus der Temperaturabhängigkeit von k_{uni} , die in Abbildung 11 dargestellt ist, ergibt sich für den Temperaturbereich von 418 bis 468 K eine Aktivierungsenergie von

$$E_{a7} = (53 \pm 8) \text{ kJ mol}^{-1}$$

und ein Vorfaktor von $3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ mit einer Fehlergrenze von etwa einer Größenordnung. Extrapoliert auf Raumtemperatur ergibt sich ein Wert für

k_{uni}

$$k_{\text{uni}}(298 \text{ K}) = 1,1 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 11: Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Tetrahydrothiophen mit OH

T	t	k_{uni}	n	k_{uni}	n	k_{uni}	n
K	min	$10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$		$10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$		$10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	
299	120	21,7 ± 0,8	11	-	-	-	-
319	120	22,1 ± 0,7	11	-	-	-	-
339	120	20,5 ± 0,6	11	-	-	-	-
359	120	19,1 ± 0,4	11	-	-	-	-
379	120	18,7 ± 0,6	11	-	-	-	-
399	120	18,7 ± 0,9	7	-	-	-	-
419	120	17,8 ± 0,5	10	-	-	-	-
439	130	18,1 ± 0,7	10	19,6 ± 0,6	3	8,5 ± 3,8	3
459	130	16,9 ± 0,5	10	18,5 ± 1,5	5	7,6 ± 1,1	5
479	130	17,8 ± 1,5	10	20,6 ± 1,6	6	9,9 ± 1,1	6
499	130	16,3 ± 1,0	10	18,8 ± 0,8	8	12,5 ± 1,6	8
519	130	18,2 ± 1,0	7	18,7 ± 0,9	3	5,9 ± 0,7	3
539	130	16,2 ± 0,8	9	17,6 ± 1,0	8	17,8 ± 2,6	8
559	130	16,0 ± 1,2	8	19,1 ± 0,9	6	14,3 ± 1,7	6
579	130	15,2 ± 1,1	10	19,3 ± 1,1	5	13,5 ± 1,5	8
599	130	15,2 ± 0,7	10	19,0 ± 0,5	8	30,1 ± 3,2	8
619	130	15,2 ± 1,1	10	21,0 ± 0,9	8	31,4 ± 4,0	8

3.3.2 Dimethylsulfid

Die Reaktion von Dimethylsulfid (DMS) und OH wurde im Temperaturbereich von 299 bis 469 K untersucht. Bei 447 K und darüber werden biexponentielle Abklingkurven gemessen, die nach den Gleichungen VII und VIII auswertbar sind. In Abbildung 17 ist für einige Temperaturen das Verhältnis $I_{\text{OH}}/I_{\text{OH}_2}$ gegen die Dimethylsulfidkonzentration dargestellt. Die

Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{Anf.}}$, k_{Add} und k_{uni} sind in Tabelle 12 aufgeführt. Für Raumtemperatur erhält man einen Wert von:

$$k_{\text{Anf.}}(298 \text{ K}) = (4,81 \pm 0,32) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Aus den Geschwindigkeitskonstanten, $k_{\text{Anf.}}$, wird im Temperaturbereich von 298 bis 469 K eine Aktivierungsenergie von

$$E_a = (2,1 \pm 0,2) \text{ kJ mol}^{-1}$$

und ein Vorfaktor von

$$A = (1,1 \pm 0,1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

berechnet. Die Geschwindigkeitskonstante für den unimolekularen Zerfall, der sich im Temperaturbereich zwischen 447 und 469 K aus den biexponentiellen Abklingkurven ergibt, bleibt bei Änderung der Temperatur innerhalb der Fehlergrenzen konstant auf Werten zwischen 8 s^{-1} und 10 s^{-1} . Eine Temperaturabhängigkeit von k_{uni} läßt sich demnach nicht berechnen.

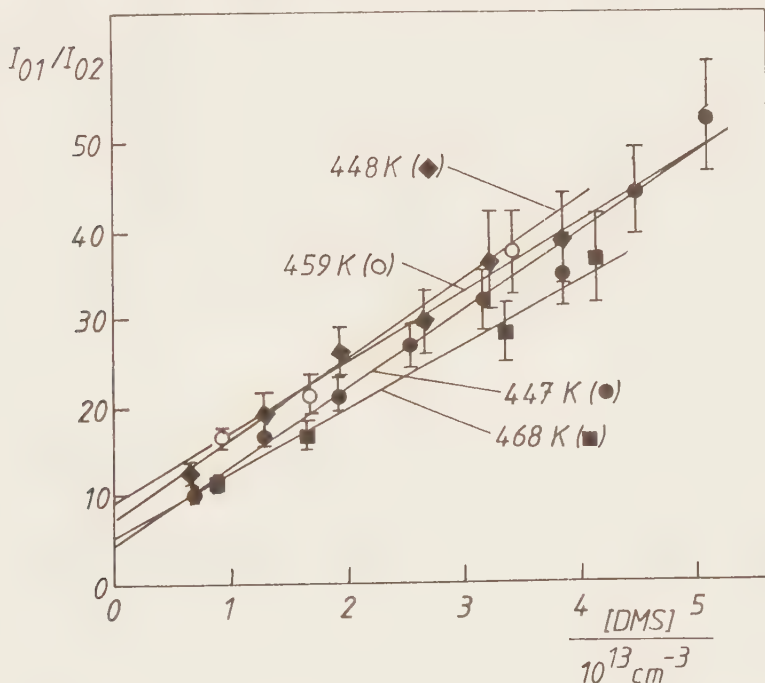


Abbildung 17: Auftragung des Verhältnisses I_{01}/I_{02} gegen die Dimethylsulfidkonzentration bei verschiedenen Temperaturen

Tabelle 12: Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Dimethylsulfid mit OH

T	p	k _{Anf.}	N	k _{Add}	N	k _{uni}	N
K	mbar	10 ⁻¹² cm ³ s ⁻¹		10 ⁻¹² cm ³ s ⁻¹		s ⁻¹	
288	137	4,85±0,14	9	-	-	-	-
289	137	4,76±0,32	8	-	-	-	-
294	137	5,20±0,16	8	-	-	-	-
297	137	5,43±0,27	9	-	-	-	-
342	137	5,36±0,30	9	-	-	-	-
373	137	5,79±0,19	10	-	-	-	-
395	137	6,09±0,20	6	-	-	-	-
396	137	6,13±0,28	9	-	-	-	-
407	137	6,22±0,38	9	-	-	-	-
447	140	6,63±0,36	6	-	-	-	-
447	137	6,13±0,28	8	7,18±0,38	3	9,0±2,6	3
448	136	6,29±0,26	8	7,11±0,22	6	7,7±1,4	6
453	136	6,57±0,38	8	7,36±0,25	7	9,1±1,1	7
467	137	6,28±0,31	8	7,05±0,25	8	7,8±1,0	8
467	137	6,67±0,24	8	7,29±0,17	8	10,2±1,1	8
468	137	6,59±0,47	8	7,67±0,38	4	10,5±1,4	4
469	137	6,43±0,58	8	7,06±0,35	8	10,0±1,3	8

3.3.3 1,2,4-Triazol

Die Untersuchung von 1,2,4-Triazol lieferte zunächst gut auswertbare Abklingkurven. Nach einigen Messungen stellte sich allerdings heraus, daß die aus den Abklingkurven bestimmte Geschwindigkeitskonstante mit der Zeit kleiner wurde, bis schließlich keine signifikante Änderung der Abklingkonstanten in Anwesenheit der Substanz im Vergleich zu ihrer Abwesenheit festgestellt werden konnte. Aus den erhaltenen Daten kann daher lediglich ein oberer Grenzwert der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH-Radikalen mit 1,2,4-Triazol angegeben werden. Dieser beträgt bei 298 K und 133 mbar:

$$k < 2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

3.3.4 Phenol

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Reaktion von Phenol mit OH zwischen 245 und 470 K wurde als Ergänzung zu den bereits früher^{3,5} untersuchten Reaktionen von OH mit Benzolderivaten durchgeführt. Die Geschwindigkeitskonstanten k_{Anf.}, die sich aus der Anfangssteigung

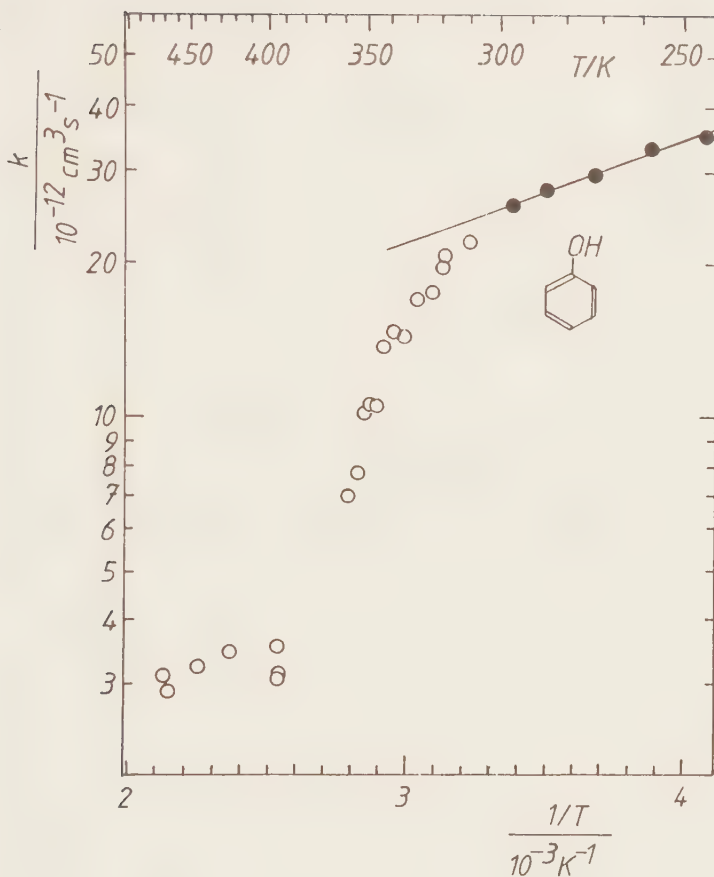


Abbildung 18: Temperaturabhängigkeit der Reaktion von OH mit Phenol. Die offenen Symbole (O) wurden nicht für eine Ausgleichsrechnung herangezogen

der Abklingkurven ergeben, sind in Tabelle 13 aufgeführt und in Abbildung 18 in Arrhenius-Form dargestellt. Für Raumtemperatur ergibt sich ein Wert von

$$k_{\text{Anf.}}(298 \text{ K}) = (2,58 \pm 0,18) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Bei Temperaturen zwischen 320 und 359 K werden biexponentielle Abklingkurven beobachtet und sind auch nach den Gleichungen VII und VIII auswertbar. Die bei dieser Auswertung erhaltenen Werte für k_{Add} und k_{uni} sind ebenfalls in Tabelle 13 aufgeführt. Das Verhältnis I_{01}/I_{02} ist für verschiedene Temperaturen in Abbildung 19 gegen die Phenolkonzentration

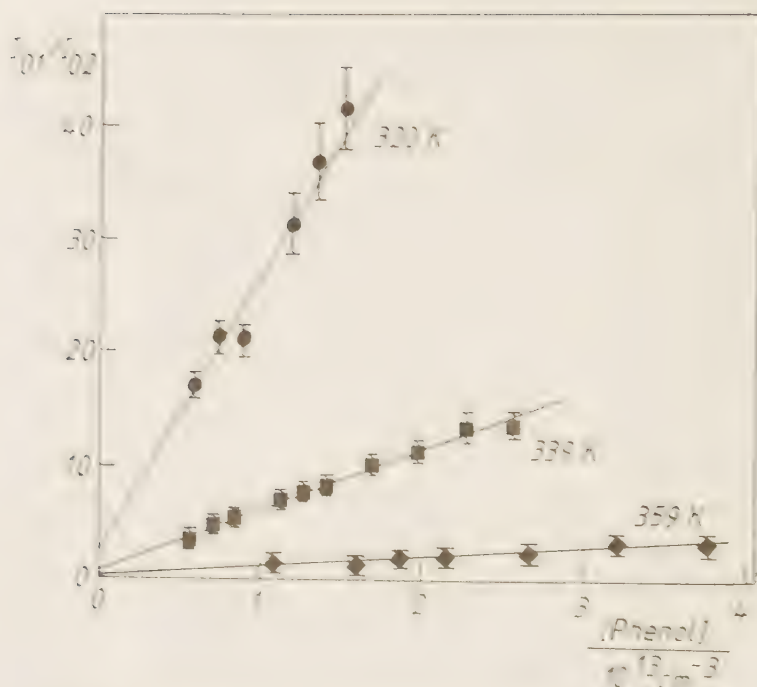


Abbildung 11: Abhängigkeit des Geschwindigkeitskonstanten k von der Phenol-Konzentration bei verschiedenen Temperaturen.

empfohlen. Bei Temperaturunterschieden bis 4 K lassen sich die beiden angegebenen Exponentialfunktionen nicht mehr separieren bzw. sind bei der minimal möglichen Zeitauflösung nur noch als exponentielle Abklingkurven auswertbar. Im Temperaturbereich von 345 bis 396 K wird aus den Geschwindigkeitskonstanten, k_{Anz} , eine Aktivierungsenergie von

$$E_a = -(3.9 \pm 0.4) \text{ kJ mol}^{-1}$$

und ein Vorfaktor von

$$A = (1.7 \pm 1.9) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

ermittelt. Aus der Geschwindigkeitskonstante von k_{Anz} nach in Abbildung 11 dargestellt ist, errechnet sich für den Temperaturbereich von 320 bis 359 K eine Aktivierungsenergie von

$$E_a = (12.7 \pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$$

und ein Vorfaktor von $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$ mit einem Fehler von etwa 24% (Berechnungen). Für höhere Temperaturen ergibt sich ein extrapoliertes Wert für k_{Anz} von

$$k_{Anz} = 0.06 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 13: ...

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
240	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
241	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
242	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
243	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
244	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
245	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
246	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
247	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
248	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
249	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
250	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
251	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
252	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
253	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
254	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
255	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
256	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
257	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
258	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
259	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
260	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
261	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
262	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
263	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
264	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
265	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
266	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
267	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
268	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
269	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-
270	1.35	25, 25 ⁺ , 1.35	11	-	-	-	-	-	-	-

4. Diskussion

4.1 Mechanismus der Reaktionen

Für die Reaktion von OH-Radikalen mit Heterocyclen existieren für die Heterocyclen Pyrrol, Furan, Thiophen und Pyridin bereits einige Untersuchungen. Diese sind aber widersprüchlich, wie im Falle des Furans³⁶⁻³⁹ und des Thiophens^{33,36,37,39-42}. Auch von den anderen hier untersuchten Substanzen, wie Tetrahydrothiophen, Dimethylsulfid und Phenol, sind bereits Daten über die Reaktivität gegenüber OH bekannt. Insbesondere ist die Reaktion mit Dimethylsulfid häufig untersucht worden. Die Reaktivität von OH gegenüber Oxazol und Thiazol, wie auch 1,2,4-Triazol ist bisher noch nicht untersucht worden.

Bei allen Reaktionen von OH mit den hier untersuchten Substanzen wurde für die Auswertung davon ausgegangen, daß der Mechanismus aus Abbildung 6 resultiert und die Gleichgewichtseinstellung zwischen Reaktand und OH und dem Reaktand-OH-Addukt der dominierende Reaktionsschritt ist. Im folgenden soll gezeigt werden, daß diese Vermutung mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt.

4.1.1 Adduktbildung und Adduktzerfall zurück zu OH

Dafür, daß OH an die Reaktanden angelagert wird und sich ein Gleichgewicht zwischen dem Reaktanden und den OH-Radikalen einerseits und dem Addukt andererseits einstellt, sprechen folgende Punkte:

- Die Reaktion von OH mit Pyrrol zeigt eine leichte Druckabhängigkeit, wie sie auch bei der Reaktion von OH mit Benzol⁵ festgestellt werden kann. Der Verlauf der Druckabhängigkeit kennzeichnet den Übergangsbereich zwischen einer termolekularen Reaktion (bei niedrigen Drücken) und einer bimolekularen Reaktion (bei hohen Drücken). Solch ein Übergang ist typisch für Additionsreaktionen.

- Im Falle des Pyrrols, des Thiazols und des Pyridins können nichtexponentielle Abklingkurven des OH beobachtet werden; im Falle des Thiophens mit des Benzols (unter den aromatischen Heterocyclen), bei Phenol (als Aromat) und auch bei den nichtaromatischen Substanzen Tetrahydrothiophen und Dimethylsulfid können bei höheren Temperaturen biexponentielle Abklingkurven beobachtet werden. Nichtexponentielle bzw. biexponentielle Abklingkurven des OH-Radikals treten auf, wenn OH-Radikale im Verlauf der Reaktion zurückgebildet werden.

- Bei den aromatischen (unter den heterocyclischen Aromaten) und Dimethylsulfid (bei den nichtaromatischen Verbindungen) weisen alle untersuchten Substanzen eine negative Aktivierungsenergie auf. Eine negative oder niedrige Aktivierungsenergie ist ebenfalls ein Hinweis auf eine Additions-

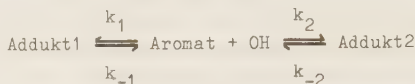
reaktion eines Radikals.

- Pyridin zeigt ein Arrheniusverhalten wie viele Benzolderivate. Die Geschwindigkeitskonstante bleibt bei niedrigen Temperaturen relativ konstant, nimmt dann in einem Übergangsbereich stark ab, um bei höheren Temperaturen dann wieder anzusteigen. Dieses Verhalten ist typisch für einen Übergang von einer Additionsreaktion bei niedrigen Temperaturen mit zunehmendem Adduktzerfall zurück zu den Ausgangssubstanzen bei steigenden Temperaturen. Schließlich ist - je nach Zeitauflösung der verwendeten Apparatur - der Adduktzerfall so schnell, daß eine Adduktbildung praktisch keine Rolle bei der Gesamtreaktion mehr spielt. Dann wird die bisher verdeckte Abstraktion eines H-Atoms vom Ring des Aromaten sichtbar, die zu den Reaktionsprodukten (H_2O + Aromat-Radikal) führt.

Diese Beobachtungen bestätigen, daß mit Ausnahme des Furans, des Oxazols und des 1,2,4-Triazols alle untersuchten Substanzen (auch die aliphatischen Schwefelverbindungen Tetrahydrothiophen und Dimethylsulfid) mit OH zumindest zum Teil ein Addukt bilden (Reaktion k_2 in Abb. 6), das wieder zurück zu den Ausgangssubstanzen zerfallen kann (Reaktion k_3 in Abb. 6). Dies kann aus dem Auftreten bi- oder nichtexponentieller Abklingkurven geschlossen werden, das ein deutliches Zeichen für einen derartigen Mechanismus ist. Bei Furan und Oxazol wird nur exponentielles Abklingen der OH-Radikale beobachtet. Aus den negativen Aktivierungsenergien kann jedoch geschlossen werden, daß es sich auch hier um eine Additionsreaktion handelt. Das gebildete Addukt muß dann aber thermisch so stabil sein, daß ein Zerfall in dem hier angewendeten Temperaturbereich nicht zu beobachten ist. Da für 1,2,4-Triazol keine Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden konnte, kann nur aufgrund seiner Struktur vermutet werden, daß es auch unter Addition mit OH reagiert.

Geht man davon aus, daß eine Addition stets an einer C-H-Gruppe und nicht am Heteroatom (bzw. Heteroatomen) erfolgt, so haben alle hier untersuchten Aromaten jeweils auch unterschiedliche C-H-Gruppen und damit auch unterschiedliche Positionen für eine Addition am Ring. Bei Pyrrol, Furan und Thiophen gibt es demnach 2 unterschiedliche Positionen, bei Imidazol sind es wegen Tautomerie (siehe unten) ebenfalls 2 unterschiedliche Positionen, bei Oxazol und Thiazol existieren 3 unterschiedliche C-H-Gruppen, und bei Phenol kann man zwischen ortho-, meta- und para-Addition unterscheiden. Es können daher unterschiedliche Aromat-OH-Addukte entstehen, die auch eine unterschiedliche thermische Stabilität aufweisen. Der in Abbildung 6 gezeigte Mechanismus nimmt nur die Bildung einer einzigen Adduktart an, bzw. die bevorzugte Bildung einer einzigen Adduktart, und daß andere Adduktarten nur in vernachlässigbar kleinen Mengen gebildet werden. Werden aber 2 oder mehrere verschiedene Addukte unterschiedlicher Stabilität in vergleichbaren Mengen gebildet, so erhält man nicht mehr biexponentielle, sondern nichtexponentielle Abklingkurven für OH. Nach genügend langen Zeiträumen stellt sich auch hier ein Gleichgewicht ein. Aber diese Gleichgewichtseinstellung ist

dann möglicherweise nicht mehr beobachtbar, weil zu diesem Zeitpunkt dann die OH-Konzentration unter die Nachweisgrenze abgesunken sein kann. Für ein Gleichgewicht zwischen 2 Addukten



ergibt sich dann für das Verhältnis der extrapolierten Anfangskonzentrationen bzw. den Anfangsintensitäten $I_{01}/I_{02} = [\text{OH}]_1/[\text{OH}]_2$:

$$I_{01}/I_{02} = (k_1/k_{-1} + k_2/k_{-2}) [\text{Aromat}]$$

Demnach müßten aus OH-Abklingkurven mindestens vier unbekannte Geschwindigkeitskonstanten bestimmbar sein. Man kann allerdings nie sicher sein, wirklich das Gleichgewicht zwischen allen Reaktionspartnern erreicht zu haben. Da bereits eine Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten des Adduktzerfalls zurück zu OH aus biexponentiellen Abklingkurven nur mit relativ großen Fehlergrenzen für die einzelnen Werte möglich ist, wurde bei Auftreten nichtexponentieller Abklingkurven davon ausgegangen, daß unterschiedliche Aromat-OH-Addukte entstehen. Auf eine weitergehende Auswertung wurde dann verzichtet.

Daß beim Auftreten zweier verschiedener Addukte die OH-Abklingkurven nicht mehr nur biexponentiell sind, ergibt sich aus der Lösung des entsprechenden Differentialgleichungssystems. Die Lösung für ein ähnliches Gleichgewicht (mit anderen Anfangsbedingungen) ist im Buch von Moore und Pearson⁴³ beschrieben (siehe auch Szabo⁴⁴ und Lowry und John⁴⁵). Vereinfacht läßt sich als Lösung angeben:

$$[\text{OH}] = [\text{OH}]_0 (A + B \times \exp(-\tau_1 \cdot t) + C \times \exp(-\tau_2 \cdot t))$$

Die Parameter A, B, C, τ_1 und τ_2 lassen sich durch sehr komplizierte Gleichungen beschreiben, die die Geschwindigkeitskonstanten der Gleichgewichtsreaktionen enthalten. Auf die exakte Lösung wird aber hier nicht weiter eingegangen. Es wird aber klar, daß zu dem biexponentiellen Verlauf, der beim Entstehen nur eines Adduktes als Lösung erhalten wird, ein additives Glied hinzukommt und sich damit einer Auswertung gemäß Kapitel 2.7 entzieht, die vom Auftreten rein biexponentiellen Abklingens der OH-Konzentration ausgeht. Wenn daher bereits die einfach logarithmische Darstellungen der OH-Abklingkurven einen deutlich nichtexponentiellen Verlauf zeigen, kann davon ausgegangen werden, daß der Mechanismus nach Abbildung 6 nicht mehr zutrifft und die entsprechende Auswertungsmethode nicht mehr anwendbar ist.

In den Fällen, wo davon ausgegangen werden kann, daß praktisch nur ein Addukt entsteht, stellt sich aber die Frage, inwieweit die Gleichgewichtsreaktion durch die in Abbildung 6 angegebenen Reaktionen k_1 (Abstraktion eines H-Atoms), k_4 (Diffusion des OH), k_{5b} (Diffusion des

Addukts) und k_{5a} (Reaktion des Addukts, die nicht zu OH führt) gestört wird und sich damit einer relativ einfachen Auswertung gemäß Kapitel 2.7 entzieht.

4.1.2 Diffusion des OH-Radikals und des Addukts

Die Abklingkonstante, τ_0^{-1} , die in Abwesenheit des Reaktanden gewonnen wird, setzt sich zusammen aus Reaktionen des OH-Radikals mit Verunreinigungen im Inertgas (Argon) und in der OH-Quelle (Wasser) und aus der Diffusion der OH-Radikale aus dem Beobachtungsvolumen heraus. Die dafür erhaltenen Werte von etwa 3 bis 5 s^{-1} sind im Vergleich zu den in Anwesenheit des Reaktanden erhaltenen Abklingkonstanten von bis zu etwa 800 s^{-1} vernachlässigbar klein.

Die Diffusionsgeschwindigkeit ist umgekehrt proportional dem Druck im Reaktionsgefäß und dem Molekulargewicht der diffundierenden Moleküle. Da das in Reaktion k_2 gebildete Addukt aber stets ein Vielfaches des Molekulargewichts des OH hat, kann eine Diffusion des Addukts aus dem Beobachtungsvolumen heraus, die der Geschwindigkeitskonstante k_{5b} entspricht, ebenfalls vernachlässigt werden.

4.1.3 Folgereaktionen des Addukts

Wie Witte et al.⁵ zeigen konnten, ergibt sich bei einer Folgereaktion des Adduktes, die nicht zurück zu OH führt, der Effekt, daß der langsamere Teil biexponentieller Abklingkurven, τ_2^{-1} , Werte annimmt, die erheblich über der in Abwesenheit des Reaktanden beobachteten Abklingkonstante, τ_0^{-1} , liegen. Ein solcher Effekt wird für die Reaktion von OH mit Anilin beobachtet^{3,5}. Bei den hier untersuchten Substanzen liegen die Werte für die Abklingkonstante τ_2^{-1} stets unterhalb 10 s^{-1} . Aus iterativen Anpassungen mit Hilfe der exakten Lösung des Differentialgleichungssystems des Mechanismus aus Abbildung 6 (siehe Kapitel 2.7) folgt, daß der Reaktionsschritt k_{5a} bzw. die Gesamtreaktion $k_5 = k_{5a} + k_{5b}$ stets kleiner als ca. 10 s^{-1} ist. Damit ist auch dieser Reaktionsschritt vernachlässigbar klein, da er auch bei dem hier angewendeten vereinfachten Auswerteverfahren, das nur die Gleichgewichtsreaktionen k_2 und k_3 berücksichtigt, keinen nennenswerten Einfluß hat, wie Wahner und Zetzsch⁴ allgemein und Witte et al.⁵ für den Fall des Anilin-OH-Adduktes zeigen konnten.

Eine weitere Möglichkeit besteht noch darin, daß eine Folgereaktion k_5 bzw. k_{5a} sehr viel schneller als k_3 ist. In diesem Fall sind dann die Abklingkurven exponentiell. Eine solche Reaktion kann mit der Apparatur nicht nachgewiesen werden. Sie würde aber auch die Auswertung von k_2 nicht beeinflussen, da ja lediglich das Verschwinden der OH-Radikale beobachtet werden kann.

4.1.4 Abstraktion von H-Atomen

Eine Abstraktionsreaktion eines H-Atoms vom Ring, k_1 , unter Bildung eines Wassermoleküls und eines aromatischen Radikals stellt eine Konkurrenzreaktion zur elektrophilen Addition bei Benzolderivaten dar. Die Ring-H-Atome sind allerdings sehr fest mit Bindungsdissoziationsenthalpien größer als 400 kJ mol^{-1} an die Ring-C-Atome gebunden. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Abstraktion eines H-Atoms durch OH vom aromatischen Ring ist für Benzolderivate daher bei Raumtemperatur sehr niedrig⁹. Wie oben bereits beschrieben, wird der Abstraktionskanal bei hohen Temperaturen dadurch auswertbar, weil die gebildeten Addukte derartig schnell wieder zurück zu den Ausgangssubstanzen reagieren, daß ihre Bildung nicht mehr beobachtet werden kann.

Daher ist im Allgemeinen bei Temperaturen oberhalb von 450 K nur noch der Abstraktionskanal auswertbar. Perry et al.⁹, Tully et al.⁴⁶ und Lorenz und Zellner⁴⁷ konnten durch Extrapolation der Temperaturabhängigkeit der Reaktion von OH mit Benzol bei hohen Temperaturen (450 K bis etwa 1000 K) auf Raumtemperatur zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Abstraktion im Bereich von etwa 2×10^{-14} bis $1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ liegt.

Nimmt man in erster Näherung an, daß bei Heteroaromaten eine entsprechende Abstraktionsreaktion ähnlich langsam verläuft, so kann man auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Substanzen davon ausgehen, daß zumindest bei Raumtemperatur dieser Reaktionskanal keine Rolle spielt, da mit Ausnahme von Pyridin die untersuchten Heteroaromaten Geschwindigkeitskonstanten aufweisen, die größer als $1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ sind. Bei Pyridin ist der Übergang zwischen den beiden Hauptreaktionswegen gut zu beobachten. Bei Temperaturen oberhalb von 373 K nimmt die Geschwindigkeitskonstante wieder zu. Der Adduktzerfall zurück zu OH und Pyridin ist bereits so schnell, daß die Rolle des Abstraktionskanals immer größer wird. Die bei diesen Temperaturen gemessenen Werte können daher zum überwiegenden Maße einer Abstraktionsreaktion eines H-Atoms vom Pyridinring zugeordnet werden. Extrapoliert man mit Hilfe der Arrheniusgleichung die Geschwindigkeitskonstante der Abstraktion auf Raumtemperatur, so ergibt sich ein Wert von $3 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert beträgt etwa 10 % des Wertes von $2,8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für die Gesamtreaktion und liegt innerhalb des Bereichs, der für die Abstraktion eines Benzolring-H-Atoms angegeben werden kann. Nimmt man diesen Wert auch für die anderen untersuchten Heteroaromaten an, so ist der Abstraktionskanal in jedem Fall vernachlässigbar klein.

Nicht vernachlässigbar klein dürfte der Abstraktionskanal bei der Reaktion von OH mit Tetrahydrothiophen und Dimethylsulfid sein. Bei diesen Substanzen liegt kein aromatisches π -System vor, und OH-Radikale können sich allenfalls an das Schwefelatom addieren.

4.2 Vergleich mit Literaturdaten

4.2.1 Pyrrol

Für die Reaktion von OH mit Pyrrol existieren 2 Untersuchungen. Atkinson et al.³⁴ bestimmte mit einer relativen Methode die Geschwindigkeitskonstante bei 295 K zu $1,20 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Wallington³³ untersuchte mit einer Blitzlichtphotolyse-Resonanzfluoreszenz-Apparatur die Temperaturabhängigkeit der Reaktion im Bereich von 298 bis 440 K und erhielt die Beziehung $k(T) = 2,7 \times 10^{-11} \exp((403+93)/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ mit einer Geschwindigkeitskonstante von $k(298 \text{ K}) = (1,03 \pm 0,06) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. In Abbildung 20 sind die von Atkinson et al.³⁴ und Wallington³³ erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten gemeinsam mit den in dieser Arbeit erhaltenen Werten $k_{\text{Anf.}}$ (siehe Tabelle 4) in Arrhenius-Darstellung aufgetragen. Bei Temperaturen von 355 K und darunter ist die Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen recht gut.

Wallington³³ erhält im Unterschied zu dieser Arbeit kein stärkeres Abnehmen der Geschwindigkeitskonstanten bei höherer Temperatur und beobachtet auch nur exponentielles Abklingverhalten des OH. Sein Meßwert bei 440 K weicht signifikant von den in dieser Arbeit erhaltenen Werten bei vergleichbaren Temperaturen ab. Die in dieser Arbeit beobachtete Krümmung des Temperaturverlaufs der Geschwindigkeitskonstanten kann durch eine Zunahme des Pyrrol-OH-Adduktzerfalls bei höheren Temperaturen gedeutet werden.

Wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, werden zwar biexponentielle Abklingkurven beobachtet, aber die berechneten Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall des Adduktes zurück zu OH sind nahezu temperaturunabhängig. Dieser Effekt ist dadurch zu erklären, daß zwei verschiedene Addukte unterschiedlicher Stabilität gebildet werden (siehe Kapitel 4.1.1). Für das unterschiedliche Verhalten der OH-Abklingkurven bei Wallington und in dieser Arbeit könnte man anführen, daß Wallington erheblich größere Blitzenergien zur Erzeugung der OH-Radikale aus Wasser anwendete (22 bis 133 J) als in dieser Arbeit (2 J). Dieses könnte bei Wallington reaktive Radikale erzeugt haben, die OH-Radikale abfangen bevor sie mit Pyrrol unter Adduktbildung reagieren konnten und somit den Adduktanteil niedrig hielten. Der von Atkinson et al.³⁴ mit einer Relativmethode gemessene Wert bei 295 K ist um ca. 15 % höher als die Messungen dieser Arbeit. Diese Abweichung liegt im Rahmen der Fehlergrenzen beider Arbeiten, sie wird zum Teil durch die noch geringe restliche Druckabhängigkeit der Reaktion erklärt. Zusätzliche Untersuchungen sind wünschenswert, um die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen Wallingtons und dieser Arbeit bei höheren Temperaturen aufzuklären.

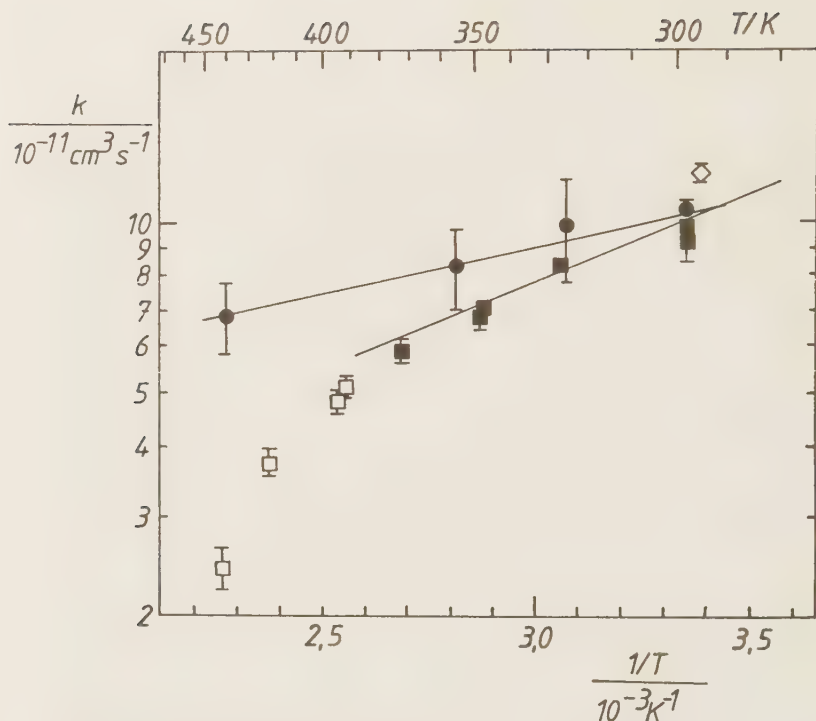


Abbildung 20: Arrheniusdarstellung der Literaturdaten der Reaktion von OH mit Pyrrol. ($\diamond$) Atkinson et al.³⁴, ($\bullet$) Wallington³³, ($\blacksquare$) Diese Arbeit (Die nicht gefüllten Symbole ($\square$) repräsentieren Punkte, die nicht für eine Ausgleichsrechnung herangezogen wurden)

4.2.2 Furan

Für die Reaktion von Furan mit OH existieren bereits relativ viele Untersuchungen mit sehr unterschiedlichen Methoden. Lee und Tang³⁶ verwendeten einen Strömungsreaktor mit Resonanzfluoreszenznachweis der OH-Radikale. Atkinson et al.³⁷ und Tuazon et al.³⁸ bestimmten die Geschwindigkeitskonstante mit relativen Techniken und Wine und Thompson³⁹ benutzten die Blitzlichtphotolyse-Resonanzfluoreszenz-Technik. In Tabelle 14 sind die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Autoren bei Raumtemperatur und das Ergebnis dieser Arbeit aufgeführt, und in Abbildung 21 sind alle Geschwindigkeitskonstanten in Arrhenius-Form dargestellt.

Bis auf den Wert von Lee und Tang³⁶ sind alle Werte in guter Übereinstimmung miteinander. Den mehr als doppelt so großen Wert von Lee und Tang erklären Wine und Thompson³⁹ durch heterogene Wandreaktionen des

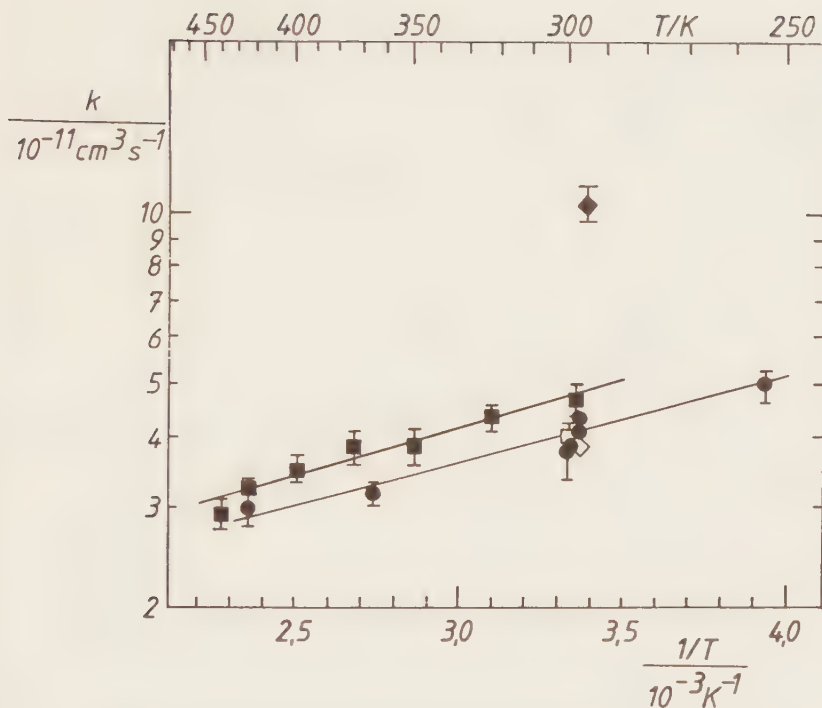


Abbildung 21: Literaturvergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH mit Furan als Arrhenius-Darstellung. (◆) Lee und Tang³⁶, (□) Atkinson et al.³⁷, (◇) Tuazon et al.³⁸, (●) Wine und Thompson³⁹, (■) Diese Arbeit.

OH-Radikals, die von der Konzentration des Reaktanden abhängen und deshalb verborgen bleiben.

Wine und Thompson³⁹ untersuchten die Temperaturabhängigkeit der Reaktion im Temperaturbereich von 254 bis 424 K. Sie erhalten eine Aktivierungsenergie von $-(2,8 \pm 0,6)$ kJ/mol und einen Vorfaktor von $(1,33 \pm 0,29) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Beide Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen in guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit erhaltenen Werten von $-(3,6 \pm 0,8)$ kJ/mol für die Aktivierungsenergie und $(1,2 \pm 0,3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für den Vorfaktor. Die geringfügig niedrigeren Geschwindigkeitskonstanten, die Wine und Thompson³⁹ über den gesamten Temperaturbereich erhalten, können eventuell durch die Art der Dosierung des Reaktanden erklärt werden, die diese Autoren verwenden. Sie dosieren den Reaktand aus einem Vorratsgefäß mit einem Reaktand/Argon-Gemisch. Hierbei könnten Adsorptionseffekte des Furans an den Wänden des Vorratsgefäßes die Konzentrationsberechnung und damit die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten verfälschen. Bei

Tabelle 14: Literaturvergleich der Arrheniusparameter und der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH mit Furan bei 298 K

k (298 K) $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	E_a kJ mol^{-1}	A $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Literatur
$10,5 \pm 0,8$	-	-	Lee und Tang ³⁶
$4,01 \pm 0,30$	-	-	Atkinson et al. ³⁷
$3,98 \pm 0,35$	-	-	Tuazon et al. ³⁸
$4,05 \pm 0,20$	$-(2,8 \pm 0,6)$	$(1,3 \pm 0,3)$	Wine und Thompson ³⁹
$4,66 \pm 0,39$	$-(3,6 \pm 0,8)$	$(1,2 \pm 0,3)$	Diese Arbeit

dem in dieser Arbeit angewendeten Sättigungsverfahren ist ein solcher Fehler nicht möglich, da sich stets ein Adsorptionsgleichgewicht zwischen Gefäßwänden und Gasphase einstellen kann, das die Konzentrationsberechnung nicht stört.

Alle Autoren diskutieren eine Addition des OH-Radikals an das Furanmolekül als den wesentlichen Reaktionsschritt. Ein Zerfall des Adduktes zurück zu OH und Furan wird von keinem der Autoren, wie auch in dieser Arbeit, bei keiner Temperatur beobachtet. Daraus läßt sich auf ein thermisch recht stabiles Furan-OH-Addukt schließen. Es wäre aber sicherlich interessant, den weiteren Verlauf der Temperaturabhängigkeit bei höheren Temperaturen zu beobachten. Dort sollte dann ein Übergang des Reaktionsweges vom Additionskanal in den Abstraktionskanal stattfinden, wie er sich im Fall des Pyrrols anzudeuten beginnt.

4.2.3 Thiophen

Die Reaktion von OH mit Thiophen ist bereits von verschiedenen Arbeitsgruppen mit den unterschiedlichsten Methoden untersucht worden. Die Ergebnisse werden in Tabelle 15 mit den Ergebnissen dieser Arbeit verglichen und sind in Abbildung 22 in Arrhenius-Form dargestellt. Hierbei fällt besonders der Unterschied zwischen den Untersuchungen mit Strömungsreaktoren^{36,40} und anderen Methoden auf, wie Blitzlichtphotolyse-Resonanzfluoreszenz^{33,39} oder Relativmethoden^{37,42}. Die mit Strömungsreaktoren erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten bei Raumtemperatur sind um einen Faktor 5 größer als bei den anderen Methoden. Lediglich eine Untersuchung mit einem Strömungsreaktor von Martin et al.⁴¹ ergibt einen Wert, der mit den anderen Methoden übereinstimmt. Wine und Thompson³⁹ diskutieren diese Unterschiede als eine heterogene Wandreaktion, die von der Konzentration der Reaktanden abhängt und daher nur sehr schwer zu entdecken ist. Die Untersuchung von Martin et al.⁴¹ stützt diese Vermutung dadurch, daß bei einer Beschichtung der Wand des Strömungsreaktors mit einem Wachs (Halocarbon Wax) die Geschwindigkeitskonstante kleiner wird und dann mit anderen Literaturwerten übereinstimmt.

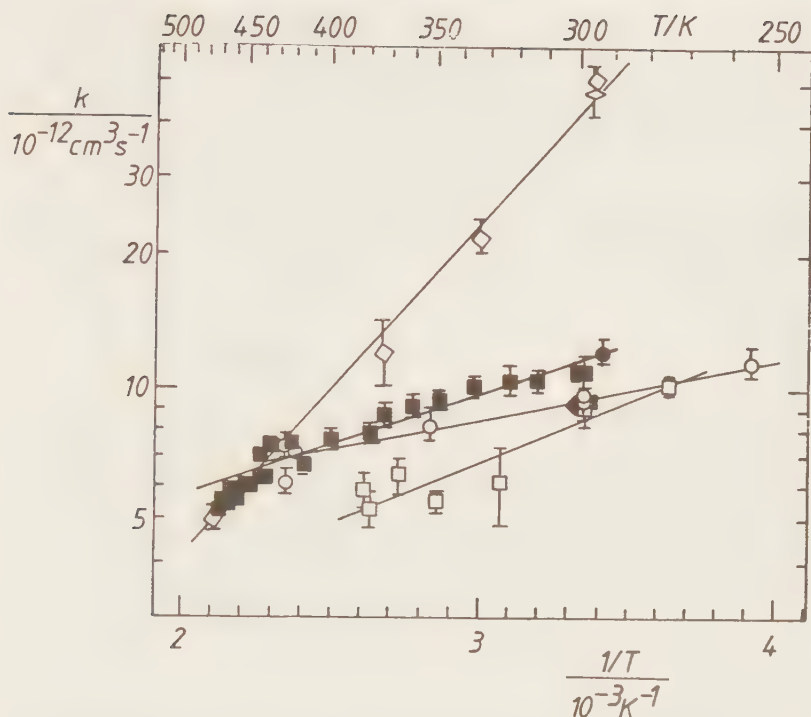


Abbildung 22: Literaturvergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH mit Thiophen als Arrhenius-Darstellung. (●) Martin et al.⁴¹, (◇) Lee und Tang³⁶, (◆) Atkinson et al.³⁷, (■) Barnes et al.⁴², (○) Wine und Thompson³⁹, (◇) MacLeod et al.⁴⁰, (□) Wallington³³, (■) Diese Arbeit

Sieht man von den Ergebnissen ab, die Lee und Tang³⁶ und MacLeod et al.⁴⁰ erhalten, so sind die Geschwindigkeitskonstanten bei Raumtemperatur, die in dieser Arbeit erhalten werden, in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Außer MacLeod et al.⁴⁰ haben nur Wine und Thompson³⁹ und Wallington³³ die Temperaturabhängigkeit untersucht. Die Aktivierungsenergie und der Vorfaktor, den Wallington erhält, stimmt sehr gut mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein, wohingegen diese Daten signifikant von denen abweichen, die Wine und Thompson erhalten. Die Temperaturabhängigkeit, die MacLeod et al.⁴⁰ bestimmt haben, kann nicht mit den Daten dieser Arbeit verglichen werden, weil die Ergebnisse durch die oben bereits beschriebene Wandreaktion verfälscht sein können.

Alle Autoren gehen von einer Additionsreaktion des OH-Radikals an den Thiophenring aus. An welche Position das OH addiert und ob auch eine

Addition an das Schwefelatom stattfindet, kann aus den vorliegenden Untersuchungen nicht abgeleitet werden. Martin et al.⁴¹ versuchten mit Hilfe der Massenspektroskopie Reaktionsprodukte zu identifizieren, konnten aber im Falle des Thiophens kein Reaktionsprodukt nachweisen, das auf ein Thiophen-OH-Addukt hinweist.

Tabelle 15: Literaturvergleich für die Reaktion von OH mit Thiophen

k (298 K) $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	E_a kJ mol^{-1}	A $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Literatur
47,7 $\pm$ 6,3	-	-	Lee und Tang ³⁶
50 $\pm$ 4	+(14,6 $\pm$ 1,7)	(0,13 $\pm$ 0,08)	MacLeod et al. ⁴⁰
8,6 $\pm$ 0,4	-	-	Atkinson et al. ³⁷
8,8 $\pm$ 1,5	-	-	Barnes et al. ⁴²
8,5 $\pm$ 1,2	-(2,7 $\pm$ 0,6)	(3,20 $\pm$ 0,70)	Wine und Thompson ³⁹
12 $\pm$ 1	-	-	Martin et al. ⁴¹
8,9 $\pm$ 0,7	-(4,9 $\pm$ 1,8)	(1,2 $\pm$ 0,8)	Wallington ³³
10,8 $\pm$ 0,7	-(4,5 $\pm$ 0,9)	(1,9 $\pm$ 0,5)	Diese Arbeit

4.2.4 Pyridin

Für die Reaktion von OH mit Pyridin existiert bisher erst eine Untersuchung von Atkinson et al.³⁵, der bei 296 K mit einer Relativmethode die folgende Geschwindigkeitskonstante erhält:

$$k = (4,9 \pm 0,4) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Dieser Wert ist etwa um einen Faktor 2 größer als der Wert, der in dieser Arbeit für Raumtemperatur angegeben werden kann:

$$k (298 \text{ K}) = 2,8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Diese doch erhebliche Abweichung vom Literaturwert könnte dadurch erklärt werden, daß ein Pyridin-OH-Addukt derart instabil ist, daß es bereits bei sehr niedrigen Temperaturen in großem Ausmaß wieder zurück zu den Edukten zerfällt. Durch diesen Zerfall zurück zu OH könnte dann eine geringere Abklingkonstante vorgetäuscht werden. Tatsächlich wird bereits bei der niedrigsten Temperatur von 246 K ein nichtexponentielles Abklingen der OH-Radikale beobachtet. Dieses ist ein Hinweis auf thermisch sehr instabile Pyridin-OH-Addukte.

Wenn ein solcher Zerfall des Addukts in nennenswertem Umfang auftreten würde, so müßte die Aktivierungsenergie sehr klein ausfallen, da dann bei höheren Temperaturen stets zu kleine Geschwindigkeitskonstanten gemessen werden würden. Wie unten noch näher ausgeführt wird, ist aber die Aktivierungsenergie eher höher als erwartet. Daraus ist zu schließen, daß der Adduktzerfall zurück zu den Edukten bei Temperaturen unterhalb

von Raumtemperatur noch keine allzu große Rolle spielt.

Bei der Untersuchung von wenig reaktiven Spezies mit relativen Methoden tritt im Allgemeinen die Schwierigkeiten auf, daß die zeitliche Änderung der Konzentration dieser Spezies sehr gering ist, oder daß mit sehr hohen OH-Konzentrationen gearbeitet werden muß. Der von Atkinson angegebene Wert liegt eher am unteren Ende der mit dieser Methode noch bestimmbaren Geschwindigkeitskonstanten.

Der beobachtete Unterschied zwischen beiden Untersuchungen ist daher wohl auf unentdeckte systematische Fehler in einer der beiden Arbeiten zurückzuführen.

4.2.5 Tetrahydrothiophen

Die Reaktion von OH mit Tetrahydrothiophen ist von Martin et al.⁴¹ mit einer Strömungsreaktor-Technik bei Raumtemperatur (293 K) und von Wine und Thompson³⁹ mit einer Blitzlichtphotolyse-Resonanzfluoreszenz-Apparatur über einen Temperaturbereich von 255 bis 377 K untersucht worden. Die Ergebnisse beider Veröffentlichungen sind innerhalb der Fehlergrenzen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Abbildung 23 in Arrhenius-Form dargestellt und in Tabelle 16 miteinander verglichen.

Als Reaktionsmechanismus diskutieren Wine und Thompson³⁹, daß zumindest zum Teil eine OH-Addition an das Schwefelatom des Tetrahydrothiophen stattfindet. Aus der Tatsache, daß sie im untersuchten Temperaturbereich nur exponentielles Abklingen der OH-Radikale beobachten, schließen sie, daß die Addukte wenigstens einen Lebensdauer von 0,1 s bei Temperaturen unterhalb von 377 K haben. Dies deckt sich mit der Beobachtung, daß in dieser Arbeit oberhalb 418 K biexponentielle OH-Abklingkurven festgestellt werden können, die auf einen Adduktzerfall zurück zu OH schließen lassen. Obwohl das entsprechende Addukt bei Raumtemperatur sehr stabil sein müßte, kann es von Martin et al.⁴¹ mit Hilfe der Massenspektroskopie nicht beobachtet werden.

Es wäre sehr interessant, den Temperaturverlauf der Geschwindigkeitskonstanten bei höheren Temperaturen als 468 K zu untersuchen, da dann der Abstraktionsanteil der Reaktion isoliert beobachtet werden könnte, von dem man dann wiederum auf den Additionsanteil bei niedrigeren Temperaturen schließen könnte. Auch wären weitere Produktanalysen zur Absicherung des Additionsmechanismus sehr hilfreich.

Tabelle 16: Literaturvergleich für die Reaktion von OH mit Tetrahydrothiophen

k (298 K) $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	E_a kJ mol^{-1}	A $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Literatur
$1,97 \pm 0,30$	$-(1,4 \pm 0,8)$	$1,13 \pm 0,35$	Wine und Thompson ³⁹
$2,12 \pm 0,16$	-	-	Martin et al. ⁴¹
$2,17 \pm 0,08$	$-(2,0 \pm 0,3)$	$0,97 \pm 0,09$	Diese Arbeit

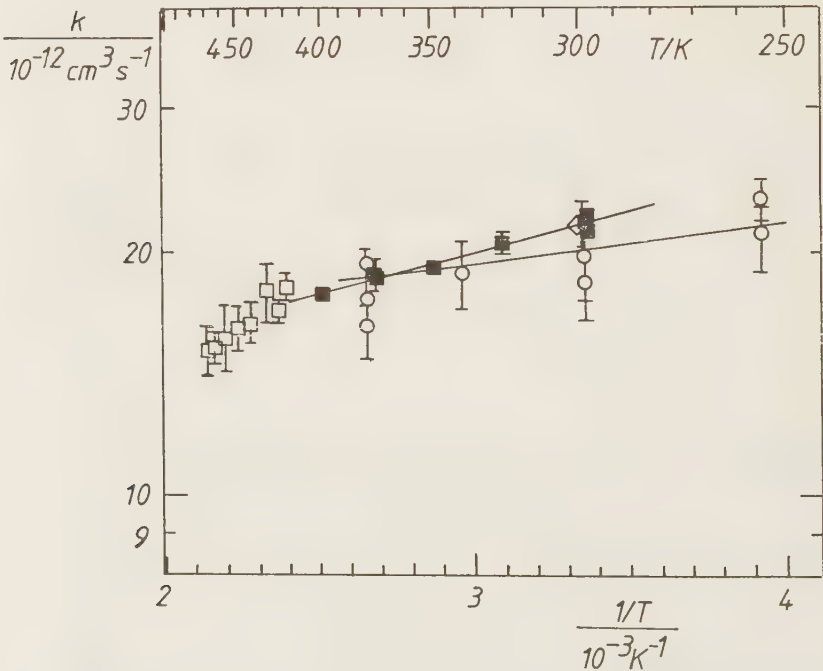


Abbildung 23: Literaturvergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH mit Tetrahydrothiophen als Arrhenius-Darstellung. (○) Wine und Thompson³⁹, (◇) Martin et al.⁴¹, (■) Diese Arbeit

4.2.6 Dimethylsulfid

Die Reaktion von OH mit Dimethylsulfid ist von den in dieser Arbeit untersuchten Substanzen die bisher am häufigsten untersuchte Substanz. Wie in Abbildung 24 deutlich wird, sind die Ergebnisse je nach Arbeitsgruppe und Methode zum Teil sehr unterschiedlich. Die Geschwindigkeits-

konstante bei Raumtemperatur wird zwischen $3,22 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Martin et al.⁴¹) und $1,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Atkinson et al.⁴⁸) angegeben. Ebenso werden bei den Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Reaktion unterschiedliche Aktivierungsenergien von $-2,6 \text{ kJ/mol}$ (Hynes et al.⁴⁹) bis $+1,15 \text{ kJ/mol}$ (Wine et al.⁵²) erhalten.

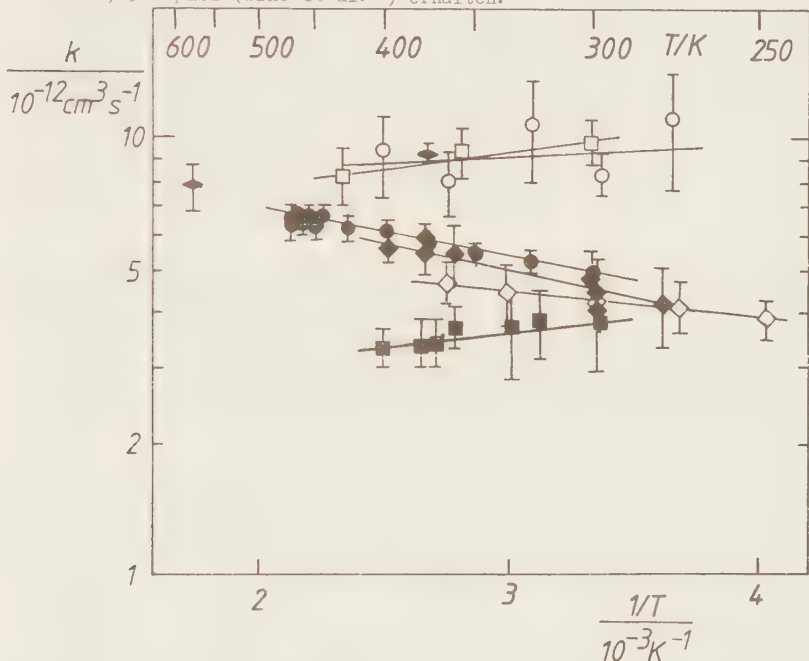


Abbildung 24: Literaturvergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH mit Dimethylsulfid als Arrhenius-Darstellung. (◆) Hynes et al.⁴⁹, (○) Kurylo⁵⁰, (■) Wallington et al.⁵¹, (◇) Wine et al.⁵², (□) Atkinson et al.⁵⁵, (●) MacLeod et al.⁵⁴, (●) Diese Arbeit

Die Unterschiede der Geschwindigkeitskonstante bei Raumtemperatur werden von Hynes et al.⁴⁹ zum Teil darauf zurückgeführt, daß andere reaktive Spezies als OH bei den relativen Methoden einen schnelleren Abbau des Dimethylsulfids bewirken. Die in dieser Arbeit bestimmte Geschwindigkeitskonstante bei Raumtemperatur ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen verschiedener anderer Autoren^{49,52,53}. Einige Autoren erhalten Werte, die noch bis zu 33 % kleiner sind^{41,51}. Wobei davon auszugehen ist, daß der wahre Wert der Geschwindigkeitskonstanten wohl in der Gruppe zu finden ist, die Werte bei Raumtemperatur kleiner als $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ gemessen haben. Hier sind Störungen z. B. durch Verunreinigungen nahezu auszuschließen.

Bei den Bestimmungen der Aktivierungsenergie weicht besonders das

Ergebnis von Wallington et al.⁵¹ von den anderen Messungen ab, wenn diejenigen Messungen nicht berücksichtigt werden, die bei Raumtemperatur Geschwindigkeitskonstanten größer als $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ergeben.

Nichtexponentielles oder biexponentielles Abklingen der OH-Radikalkonzentration ist bisher bei der Reaktion mit Dimethylsulfid - außer in dieser Arbeit - noch nicht beobachtet worden. Allerdings liegen die bisher in der Literatur untersuchten höchsten Temperaturen (außer bei MacLeod et al.⁵⁴) nur bei etwa 430 K, während in dieser Arbeit der Temperaturbereich bis 469 K erfasst wurde. Eine Addition des OH-Radikals an das Schwefelatom wird nicht ausgeschlossen. Hynes et al.⁴⁹ geben für Raumtemperatur einen Anteil der Additionsreaktion an der Gesamtreaktion von etwa 25 % an (in Luft). Der Additionsanteil soll bei steigender Temperatur kleiner werden und bei 310 K nur noch 13 % der Gesamtreaktion betragen.

Die in dieser Arbeit erhaltenen Daten bestätigen die Ergebnisse, die Wine et al.⁵² und Hynes et al.⁴⁹ für Dimethylsulfid erhalten haben. Es wäre aber sehr wünschenswert, für die Reaktion von OH mit dieser Substanz weitere Informationen durch zusätzliche Untersuchungen, besonders bei Temperaturen oberhalb 500 K, zu erhalten und es wäre sehr interessant mehr über die Anteile von Abstraktion und Addition an der Gesamtreaktion zu erfahren.

Tabelle 17: Literaturvergleich der Reaktion von OH mit Dimethylsulfid

k $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	E_a kJ mol^{-1}	A $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Literatur	Methode
$0,8 \pm 1,2$	$+(0,35 \pm 0,30)$	5,47	Atkinson et al. ⁵⁵	A
$0,2 \pm 0,6^a$	-	-	MacLeod et al. ⁵⁴	B
$3,22 \pm 0,16$	-	-	Martin et al. ⁴¹	B
4,5	-	-	Barnes et al. ⁵³	C
$9,1 \pm 1,4$	-	-	Cox und Sheppard ⁵⁶	C
$4,26 \pm 0,56$	$+(1,15 \pm 0,38)$	$6,8 \pm 1,1$	Wine et al. ⁵²	A
$5,8 \pm 0,7$	$-(1,08 \pm 0,85)$	$2,5 \pm 0,8$	Wallington et al. ⁵¹	A
10	-	-	Atkinson et al. ⁴⁸	C
$8,36 \pm 0,87$	$+(1,1 \pm 1,8)$	$6,3 \pm 4,2$	Kurylo ⁵⁰	A
$4,44 \pm 0,58$	$+(2,76 \pm 0,80)$	$13,6 \pm 4,0$	Hynes et al. ⁴⁹	A
$4,8 \pm 0,5$	$+(2,1 \pm 0,2)$	11 ± 1	Diese Arbeit	A

^a bei einer Temperatur von 373 K gemessen

Erläuterung zu den Methoden: A: Blitzlichtphotolyse/Resonanzfluoreszenz; B: Strömungsreaktor/ESR-Spektroskopie; C: Relativmethode; D: Laserphotolyse/Laser-induzierte Fluoreszenz

4.2.7 Phenol

Die Reaktion von OH mit Phenol ist bisher von Rinke und Zetzsch⁵⁷ bei Raumtemperatur (296 K) mit Hilfe einer Blitzlichtphotolyse-Resonanzfluoreszenz-Apparatur in Helium als Inertgas untersucht worden. Sie erhielt eine Geschwindigkeitskonstante von $k(296\text{ K}) = (2,83 \pm 0,57) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit für Raumtemperatur erhaltenen Wert von $k(298\text{ K}) = (2,58 \pm 0,18) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Reaktion von OH mit Phenol ist in der Literatur bisher nicht beschrieben.

4.3 Orientierung der Addition von OH

Für die elektrophile Addition an Pyrrol, Furan und Thiophen kann davon ausgegangen werden, daß die Addition an die α -Position (2-Stellung) bevorzugt abläuft. Der bevorzugte Angriff in dieser Position gegenüber der β -Position kann nach Lehrbüchern der organischen Chemie (z.B. Morrison und Boyd⁵⁹) damit begründet werden, daß das Addukt in α -Position eine zusätzliche Resonanzstruktur (3 Resonanzstrukturen) zu dem Addukt in β -Position (2 Resonanzstrukturen) aufweist.

Nach einem Übersichtsartikel von Marino⁵⁸, der allerdings auf Reaktionen in Lösung beschränkt ist, hängt das Ausmaß, in dem auch die β -Position angegriffen wird, im wesentlichen von der Art des Elektrophils, von der Temperatur und von der Art des Heteroatoms ab. Für Thiophen erhält man z.B. für eine Bromierung ein α/β -Verhältnis von 490, während bei einer Chlorierung sich ein Verhältnis von 100 ergibt⁶¹. Für eine Nitrrierung wird sogar nur ein Wert von 6,2 gemessen⁶². Für eine Acylierung des Thiophens wird von Clementi et al.⁶¹ bei niedrigeren Temperaturen stets ein höheres α/β -Verhältnis erhalten als bei höheren Temperaturen. Für das Ausmaß der α -dirigierenden Wirkung der verschiedenen Heteroatome wird von Marino⁵⁸ angegeben, daß Furan sehr viel stärker α -dirigierend wirkt als Thiophen und Selenophen, die miteinander vergleichbar sind. Diese beiden Substanzen zeigen wiederum eine sehr viel stärkere α -dirigierende Kraft als Pyrrol.

Dies scheint sich auch in den Ergebnissen zu bestätigen, die in dieser Arbeit in der Gasphase erhalten werden. Im Falle der Reaktion von OH mit Pyrrol scheinen zwei verschiedene Addukte gebildet worden zu sein (vergleiche Kap. 4.2.1). Bei Furan und Thiophen ergeben sich dagegen keine Hinweise auf mehrere verschiedene Addukte. Umgekehrt läßt sich aus Marinos Übersichtsartikel⁵⁸ auch schließen, daß mit großer Wahrscheinlichkeit bei der Reaktion von OH mit Thiophen und besonders mit Furan nur ein einziges Addukt gebildet wird.

Für eine elektrophile Addition des OH-Radikals an Pyridin kann ein Angriff an die β -Position (3-Stellung) angenommen werden⁵⁹. Produktanalysen der Reaktion von OH mit Pyridin wurden in wässriger Lösung mit Puls-Radiolyse-Methoden von Steenken und O'Neill⁶³ und Selvarajan und Ragha-

van⁶⁴ durchgeführt. Diese Untersuchungen ergaben Produktausbeuten für einen Angriff in β -Position von $\geq 80\%$ ⁶³ bzw. 68% ⁶⁴. Selvarajan und Raghavan⁶⁴ bestimmten die Ausbeuten in α - und γ -Position zu 8% bzw. 14% .

Auch diese Ergebnisse werden durch die Beobachtungen dieser Arbeit qualitativ bestätigt. Das Auftreten nichtexponentieller Abklingkurven der OH-Radikale im Falle des Pyridins deutet auf die Bildung von mindestens 2 verschiedenen Addukten hin. Ein Anteil von 8 und 14% Bildung von α - und γ -Pyridin-OH-Addukt ist ausreichend, um biexponentielles Abklingverhalten der OH-Radikale in nichtexponentielles Abklingen zu verwandeln.

Aus dem oben geschilderten folgt, daß die Heteroatome in Furan (-O-), Thiophen (-S-) und Pyrrol (-NH-) α -dirigierend wirken und daß der Azastickstoff (-N=) β -dirigierend wirkt. Damit läßt sich für einen Angriff des OH-Radikals auf die fünfgliedrigen Heterocyclen Imidazol, Oxazol, Thiazol und 1,2,4-Triazol auf die Angriffsposition schließen. Bei Imidazol, Oxazol und Thiazol ergibt sich aus der α -dirigierenden Wirkung des Sauerstoffs, des Schwefels und der NH-Gruppe und der β -dirigierenden Wirkung des Azastickstoffs die 5-Stellung als eindeutige Angriffsposition für Elektrophile. Für die Reaktion mit Imidazol sind aufgrund von Tautomerie der NH-Gruppe mit dem Azastickstoff die Positionen 4 und 5 gleichwertig. Aus Ab-Initio-SCF-MO-Rechnungen, die Eatcock et al.⁶⁵ durchführten, ergibt sich, daß die 2-Stellung der 5-Stellung (bzw. 4-Stellung bei Tautomerie) gleichwertig für einen OH-Angriff sein sollte. Dadurch, daß die beobachteten OH-Abklingkurven biexponentiell verlaufen und auch gut auswertbar sind, läßt sich schließen, daß nur ein einzelnes Addukt gebildet wird. Ob dieses nun ein Imidazol-OH-Addukt in 2- oder 5-Stellung (bzw. 4-Stellung) ist, läßt sich mit der hier angewandten Meßmethode prinzipiell nicht entscheiden.

Bei 1,2,4-Triazol ergibt sich rein formal ebenfalls eine Bevorzugung der 5-Stellung. Nur wird ein Angriff auf diese Position möglicherweise durch den in 4-Stellung sich befindenden Azastickstoff so stark desaktiviert, daß keine Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden konnte.

Für die Reaktion von OH mit Phenol läßt sich vermuten, daß hauptsächlich das ortho- und para-Addukt gebildet wird, da die Hydroxygruppe des Phenols aktivierend und ortho-para-dirigierend ist.

Im Falle der beiden Thioether Dimethylsulfid und Tetrahydrothiophen wird die bevorzugte Reaktion eine Abstraktion eines H-atoms sein. In gewissem Ausmaß findet aber auch eine Addition des OH-Radikals an das Schwefelatom statt, wie das Auftreten biexponentieller Abklingkurven der OH-Konzentration zeigt.

Zusammenfassend läßt sich für die heterocyclischen Aromaten sagen, daß das OH-Radikal vermutlich die α -Position bei Pyrrol, Thiophen und Furan, die β -Position bei Pyridin und die 5-Stellung bei Thiazol, Oxazol und Imidazol (hier ist die 4-Stellung gleichwertig) als Angriffsposition bevorzugen wird.

4.4 Thermodynamik

Die in dieser Arbeit erhaltenen Arrheniusparameter der Primärreaktion von OH mit heterocyclischen Aromaten sind in Tabelle 18 aufgeführt. Die Aktivierungsenergien korrelieren mit den Reaktivitäten. Je größer die Reaktivität einer Substanz ist, um so niedriger ist die Aktivierungsenergie. Dagegen sind die Vorfaktoren nahezu gleich. Während sich die Reaktivität von Pyridin zu Pyrrol um etwa einen Faktor von 340 ändert, variiert der Vorfaktor nur um etwa eine Größenordnung.

Tabelle 18: Vergleich der Ergebnisse der Reaktion der heterocyclischen Aromaten mit OH

Substanz	k (298 K) $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	E_a kJ mol^{-1}	A $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Pyrrol	$96,1 \pm 7,6$	$-(5,7 \pm 1,0)$	$9,8 \pm 3,8$
Furan	$46,6 \pm 3,9$	$-(3,4 \pm 0,7)$	$12,4 \pm 2,7$
Imidazol	$35,9 \pm 3,3$	$-(7,0 \pm 0,2)$	$2,2 \pm 0,2$
Thiophen	$10,8 \pm 0,7$	$-(4,5 \pm 0,9)$	$1,9 \pm 0,5$
Oxazol	$9,52 \pm 0,55$	$-(2,9 \pm 0,2)$	$2,8 \pm 0,1$
Thiazol	$1,46 \pm 0,07$	$-(1,0 \pm 0,2)$	$0,94 \pm 0,07$
Benzol ^b	$1,14 \pm 0,07$	$+(1,6 \pm 0,5)$	$2,3 \pm 0,5$
Pyridin	$0,28 \pm 0,02^a$	$+(6,3 \pm 0,8)$	$3,5 \pm 1,4$

^a extrapolierter Wert

^b Witte et al.

Der Vorfaktor ist nach der Theorie des Übergangszustandes ein Maß für die Aktivierungsentropie⁶⁶. Je größer der Vorfaktor, um so größer ist die Aktivierungsentropie. Der im Übergangszustand gebildete Komplex ist bei hohen Aktivierungsentropien lockerer als bei niedrigen. Gleiche Vorfaktoren deuten demnach auf ähnliche Übergangszustände hin. Da die in dieser Arbeit bestimmten Vorfaktoren für die Addition von OH an Heterocyclen etwa gleich groß sind, kann angenommen werden, daß die Übergangszustände sehr ähnlich sind.

Sehr kleine bis negative Aktivierungsenergien sind typisch für Additionsreaktionen von Radikalen. Finlayson-Pitts⁶⁷ gibt für die - aus der Anschauung her unverständlichen - negativen Aktivierungsenergien verschiedene Erklärungen (für die Reaktion von OH mit Ethen).

Eine Erklärung postuliert die Bildung eines schwach gebundenen Übergangskomplexes. Es ergibt sich dann folgendes Reaktionsschema:

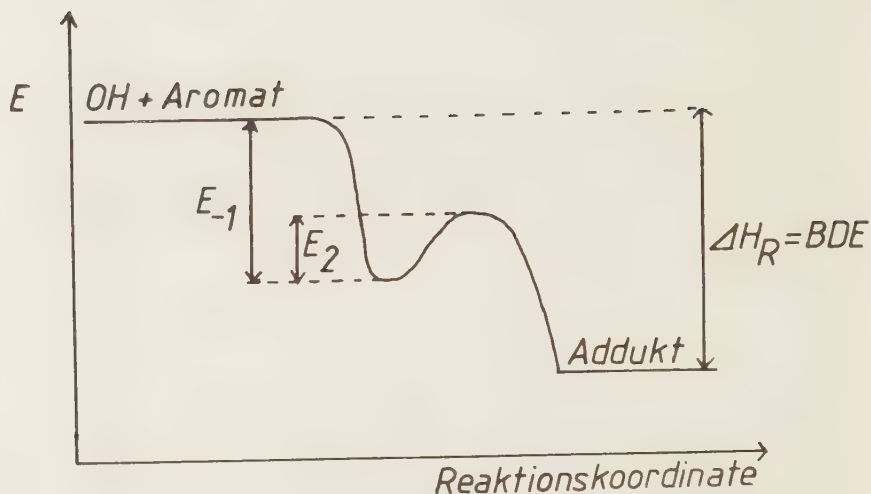
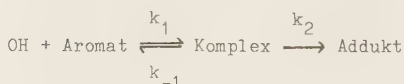


Abbildung 25: Enthalpieverlauf einer Reaktion mit negativer Aktivierungsenergie



Unter "Steady-State"-Bedingungen und wenn die Rückreaktion des Komplexes zu OH und Aromat schneller ist als die Bildung des Addukts ($k_{-1} \gg k_2$), dann ergibt sich für die Gesamtreaktion:

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} \exp(-(E_1 + E_2 - E_{-1})/RT)$$

Ist nun $E_{-1} > E_1 + E_2$ so resultiert effektiv eine negative Aktivierungsenergie. Da E_1 für die Addition eines Radikals an eine ungesättigte Verbindung mit O angenommen werden kann, gilt demnach $E_{-1} > E_2$. Da aber $k_{-1} \gg k_2$ sein muß, so folgt daraus $A_{-1} \gg A_2$. Dies bedeutet, daß der Übergangszustand der Reaktion zurück zu den Ausgangssubstanzen einen lockeren gebundenen Übergangszustand hat als der Übergangszustand, der zum Addukt führt. In Abbildung 25 wird versucht, diesen Sachverhalt graphisch darzustellen.

Eine weitere Erklärung für negative Aktivierungsenergien ist, daß der Vorfaktor temperaturabhängig ist. Man kann dann für die Addition eines Radikals an eine ungesättigte Verbindung eine Aktivierungsenergie von 0

annehmen. Aus der Theorie des Übergangszustandes läßt sich dann z. B. für die Addition von OH an Ethen eine Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors in der Form $A = B \cdot T^n$ angeben mit $n = -3/2$ (näheres siehe Finlayson-Pitts⁶⁷).

Für einige Substanzen können die Arrheniusparameter für den Zerfall des entsprechenden OH-Adduktes zurück zu den Edukten bestimmt werden. Die Aktivierungsenergien und Vorfaktoren, wie auch die auf Raumtemperatur extrapolierten Geschwindigkeitskonstanten, sind in Tabelle 19 aufgeführt. Aus den Aktivierungsenergien der Hin- und Rückreaktion kann die Bindungsdissoziationsenthalpie (BDE) der OH-Gruppe im Addukt berechnet werden nach der Beziehung:

$$BDE = E_a(\text{Rückreaktion}) - E_a(\text{Hinreaktion}) + R \cdot T$$

Die Bindungsdissoziationsenergie entspricht der Reaktionsenthalpie der Adduktbildung ($BDE = -\Delta H_R$). Demnach lassen sich die Standardbildungsenthalpien (ΔH_f) der jeweiligen Addukte aus den Standardbildungsenthalpien der Ausgangssubstanzen und der Reaktionsenthalpie berechnen, die in Tabelle 19 mitaufgeführt sind. Der Wert für das Tetrahydrothiophen-OH-Addukt ist aber möglicherweise nicht korrekt, da der Abstraktionsanteil der Primärreaktion mit OH wahrscheinlich sehr hoch ist und dadurch das Ergebnis verfälscht.

Tabelle 19: Ergebnisse der Messungen des Adduktzerfalls zurück zu den Ausgangssubstanzen

Addukt	k (298 K) s^{-1}	E_a $kJ\ mol^{-1}$	A $10^{10}\ s^{-1}$	BDE $kJ\ mol^{-1}$	ΔH_f (Addukt) $kJ\ mol^{-1}$
Thiophen-OH	0,00005 ^c	84±12	3	91±13	65±13
Imidazol-OH	0,01 ^c	72±6	6	81±6	86±6
Phenol-OH	1 ^c	74±11	1000	80±11	-(137±11)
Tetrahydrothiophen-OH	0,02 ^c	53±8	0,003	57±8	-(24±8) ^a
Benzol-OH ^b	3,6	68±6	300	69±9	53±9

^a Dieser Wert ist möglicherweise nicht korrekt, da die Messung durch einen sehr hohen Anteil der Abstraktionsreaktion gestört worden sein kann

^b Zum Vergleich werden die Ergebnisse für das Benzol-OH-Addukt von Witte et al.⁵ mit aufgeführt

^c extrapoliert auf 298 K

Die ermittelten Vorfaktoren für den unimolekularen Zerfall des Adduktes zurück zu den Edukten sind, außer beim Phenol-OH-Addukt, sehr niedrig. Perry et al.⁹ und Lorenz und Zellner⁴⁷ schätzen den Vorfaktor für den Zerfall des Benzol-OH-Adduktes mit Werten von 3×10^{13} bzw. $4 \times 10^{13}\ s^{-1}$ ab. Die für den Zerfall des Thiophen- und des Imidazol-OH-

Adduktes ermittelten Werte liegen um etwa 3 Größenordnungen tiefer. Allerdings weisen die Vorfaktoren für diese beiden Adduktzerfälle erhebliche Fehlergrenzen auf. Dazu kommt, daß der Adduktzerfall nur über eine relativ geringe Temperaturdifferenz beobachtet werden kann, so daß bereits ein geringer systematischer Fehler große Auswirkungen bei einer Extrapolation auf "unendliche Temperatur" hat.

Der im Fall des Tetrahydrothiophen-OH-Adduktes ermittelte Wert scheint aufgrund einer möglichen Verfälschung des Ergebnisses durch einen zu hohen Abstraktionsanteil nicht verläßlich zu sein.

Standardbildungsenthalpien können mit Hilfe von Bensons Additivitätsregeln^{66,68} abgeschätzt werden. Dies ist sinnvoll für Moleküle, deren Standardbildungsenthalpien noch nicht gemessen worden sind oder nur schwierig zu messen sind. Für sehr viele Substanzen können diese Additivitätsregeln mit sehr gutem Erfolg und relativ geringen Fehlern angewendet werden. Da bei einer solchen Abschätzung die Inkremente für die verschiedenen im zu betrachtenden Molekül vorkommenden Atome und Atomgruppen addiert werden, ergibt sich bei konjugierten Doppelbindungen und speziell bei aromatischen Molekülen die Schwierigkeit, daß bei derartigen Molekülen weitreichende Wechselwirkungen durch die π -Elektronen eine Rolle spielen, die oft nur zum Teil durch z. B. Ringkorrekturinkremente ausgeglichen werden können. Für einige der hier untersuchten Heterocyklen wird versucht, die Standardbildungsenthalpien sowohl der Ausgangssubstanzen als auch der OH-Addukte und einiger möglicher Folgeprodukte abzuschätzen.

Da es sich bei Aromat-OH-Addukten um Radikale handelt, die dazu auch noch resonanzstabilisiert sein können, ist es für die Addukte besonders schwierig, eine Abschätzung durchzuführen. Eine solche Abschätzung wird daher auch nur bei solchen Addukten versucht, wo die Resonanzstabilisierung keine so große Rolle spielt. Zu diesen Substanzen zählen Furan, Thiophen, Oxazol und Thiazol. Bei Pyridin und Phenol wird auf Abschätzungen aus diesem Grunde verzichtet. Bei Pyrrol und Imidazol fehlte es in der Literatur^{66,68} an Angaben zu den einzelnen Bindungsinkrementen und den entsprechenden Ringkorrekturen, so daß auch hier auf Abschätzungen der Standardenthalpien der OH-Addukte, möglicher Folgeprodukte und sogar der Ausgangssubstanzen verzichtet werden mußte.

Bei der Abschätzung der Standardbildungsenthalpien der Aromat-OH-Addukte wird so vorgegangen, daß zunächst die Enthalpie einer Verbindung berechnet wird, die nicht radikalisch ist. Es wird eine Verbindung gewählt, die an dem Kohlenstoffatom des Rings, wo sich das freie Elektron vermutlich bevorzugt aufhält, anstelle eines freien Elektrons ein H-Atom hat. Zu dem Wert der so erhaltenen Bildungsenthalpie wird dann die Bindungsdissoziationsenthalpie des H-Atoms (aus einer vergleichbaren Verbindung) hinzugezählt, und schließlich wird dann noch die Standardbildungsenthalpie des H-Atoms (218 kJ mol^{-1}) abgezogen, um die Standardbildungsenthalpie des Aromat-OH-Adduktes zu erhalten.

Für die Folgeprodukte wurde die Bildung der entsprechenden Hydroxyderivate angenommen, in denen ein H-Atom der Ausgangssubstanz durch die

OH-Gruppe substituiert ist. Diese Hydroxyderivate können aber nur dann stabil sein, wenn der heterocyclische Ring eine große Aromatizität aufweist. Muß der Ring dagegen aufgrund der mangelnden Resonanzstabilisierung als Dien angesehen werden, so kann (wegen der Keto-Enol-Tautomerie) anstatt der Hydroxyverbindung das entsprechende Keton als Folgeprodukt entstehen.

Als Beispiel für die Abschätzung von Standardbildungsenthalpien mit Hilfe der Additivitätsregeln ist die Berechnung für das 5-Hydroxythiazolylradikal angegeben. Dabei bedeutet N_I ein Iminostickstoffatom und C_d ein Kohlenstoffatom einer Doppelbindung. Als Bindungsdissoziationsenthalpie des H-Atoms wird ein Wert gewählt, der für eine Dissoziation eines sekundär gebundenen H-Atoms in α -Position zu einer Doppelbindung (BDE = $347,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ aus Finlayson-Pitts⁶⁷) bestimmt wurde.

1 x $N_I-(C)$	89,1 kJ mol^{-1}
+ 1 x $C_d-(S)(H)$	35,8 kJ mol^{-1}
+ 1 x $S-(C_d)(C)$	54,4 kJ mol^{-1}
+ 1 x $C-(S)(O)(C)(H)\equiv C-(C)_2(O)(H)$	-30,1 kJ mol^{-1}
+ 1 x $O-(C)(H)$	-158,6 kJ mol^{-1}
+ 1 x $C-(N)(C)(H)_2$	-27,6 kJ mol^{-1}
+ Ringkorrektur (Dihydrothiophen)	8,4 kJ mol^{-1}

ΔH_f (5-Hydroxythiazolin):	-28,6 kJ mol^{-1}
+ Bindungsdissoziationsenthalpie für ein H-Atom	347,3 kJ mol^{-1}
- Standardbildungsenthalpie des H-Atoms	218,0 kJ mol^{-1}

ΔH_f (5-Hydroxythiazolyl):	100,7 kJ mol^{-1}

In analoger Weise wird auch bei der Abschätzung anderer Standardbildungsenthalpien vorgegangen. In Tabelle 20 sind die so erhaltenen Daten im Vergleich mit Literaturdaten und in dieser Arbeit erhaltenen Werten aufgeführt. Leider sind für Oxazol und Thiazol, wie auch für alle Folgeprodukte (außer für die Dihydroxybenzole), keine experimentellen Werte für eine Standardbildungsenthalpie bekannt.

Es muß betont werden, daß die abgeschätzten Werte nur eine relativ grobe Näherung darstellen, auch wenn sich wie z. B. im Falle des Thiophen-OH-Addukts eine gute Übereinstimmung zwischen geschätztem und gemessenem Wert ergibt. Den Fehler, der bei solchen abschätzungen gemacht wird, gibt Benson⁶⁶ mit etwa 5 bis 10 kJ mol^{-1} an. Er dürfte bei den Addukten größer sein. In den Abbildungen 26 bis 30 sind die Enthalpieverläufe der Reaktion von OH mit Furan, Thiophen, Oxazol, Thiazol und Phenol und möglicher Folgereaktionen schematisch angegeben.

Tabelle 20: Standardbildungsenergien der Substanzen und möglichen Reaktionsprodukte

Substanz	ΔH_f	Reaktions- position	$\Delta H_R(1)$	$\Delta H_f(A)$	$\Delta H_R(2)$	$\Delta H_f(B)$	$\Delta H_R(3)$	$\Delta H_f(C)$
Furan	-34,7 ⁶⁹ (-33,6)	- exp.	-	-	-	-	-	-
		2 gesch.	-158	-153	186	33	- 66	- 33
		3 gesch.	-135	-129	164	35	- 64	- 30
Thiophen	116,4 ⁷⁰ (116,7)	- exp.	- 91	65	-	-	-	-
		2 gesch.	-101	55	131	186	21	207
		3 gesch.	-104	51	134	185	- 4	181
Imidazol	128,0 ⁷¹	- exp.	- 81	86	-	-	-	-
Oxazol	(8)	2 gesch.	- 81	- 39	113	74	- 97	- 23
		4 gesch.	-115	- 68	144	76	0	76
		5 gesch.	-155	-108	182	74	- 94	- 20
Thiazol	(158)	2 gesch.	- 65	132	115	247	- 23	224
		4 gesch.	- 92	105	111	226	- 4	222
		5 gesch.	- 97	100	128	228	1	229
Phenol	-96	- exp.	- 80	-137	79	- 58	-	-

Erläuterung der Tabelle:

Ausgangsbasis der Berechnungen ist die um die Bildungsenthalpie von OH erhöhte Bildungsenthalpie der Substanzen. Dabei wurden, aus Gründen der inneren Konsistenz, für die weiteren Berechnungen die nach Benson abgeschätzten Bildungsenthalpien für die Ausgangssubstanzen verwendet, die jeweils in Klammern angegeben sind.

Es wird folgender Reaktionsablauf angenommen:

Reaktion 1: OH + Substanz --> Addukt mit $\Delta H_R(1)$

Reaktion 2: Addukt --> Hydroxyverbindung + H mit $\Delta H_R(2)$

Reaktion 3: Hydroxyverbindung + H --> Ketoverbindung + H mit $\Delta H_R(3)$

Die angegebenen Standardbildungsenthalpien ΔH_f entsprechen den Summen der Standardbildungsenthalpien folgender Stoffe:

$\Delta H_f(A)$: Addukt

$\Delta H_f(B)$: Hydroxyverbindung + H

$\Delta H_f(C)$: Ketoverbindung + H

Alle Zahlenangaben sind in kJ mol⁻¹; für OH und für das H-Atom werden Standardbildungsenthalpien von 39,3 bzw. 218,0 kJ mol⁻¹ verwendet (nach Benson⁶⁶); für das Dihydroxyphenol wird der Wert für die 1,4-Dihydroxyverbindung angegeben, da sich die beiden anderen Dihydroxyverbindungen davon nur geringfügig unterscheiden.

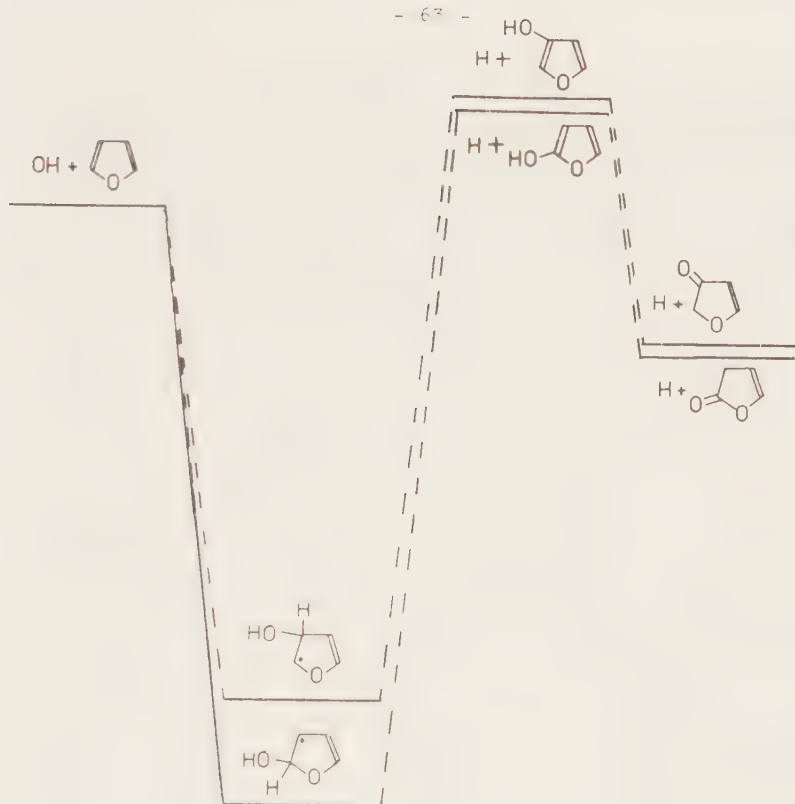


Abbildung 26: Enthalpieverlauf der Reaktion von OH mit Furan

Aus dem in Abbildung 26 dargestellten Verlauf der Reaktionsenthalpien wird deutlich, daß die Addition des OH an die α -Position des Furans energetisch am günstigsten ist. Dies entspricht den Schlußfolgerungen aus Kapitel 4.3. Für eine Reaktion zurück zu den Ausgangssubstanzen ist eine Energie von 158 kJ mol^{-1} aufzuwenden. Diese Energie ist aber doppelt so groß wie zum Beispiel für eine Rückreaktion des Benzol-OH-Adduktes zu den Ausgangssubstanzen aufgewendet werden muß. Für eine Temperatur von 470 K kann eine Geschwindigkeitskonstante für eine Rückreaktion von $k = 8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt werden (mit $A = 3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$). Dies erklärt, das im Falle des Furans nur exponentielle Abklingkurven beobachtet werden.

Ein möglicher weiterer Reaktionsverlauf, der aber energetisch noch ungünstiger ist, würde über das 2-Hydroxyfuran über die Keto-Enol-Tautomerie zur entsprechenden Ketoverbindung führen, da diese energetisch sehr viel günstiger als das Enol liegt. Dieses deutet auf einen vergleichsweise starken Dien-Charakter des Furans hin, denn bei Ringsysteme-

men mit stark aromatischen Charakter (z. B. bei Phenol) tritt eine solche Tautomerie nicht auf.

Im Übersichtsartikel von Marino⁵⁸ wird die Aromatizität der Heterocyclen Pyrrol, Thiophen, Furan mit der des Benzols verglichen (u. a. mit Hilfe der Resonanzenergien). Pyridin hat eine mit dem Benzol vergleichbare Aromatizität⁷². Es ergibt sich dann folgende Reihe der Aromatizität:

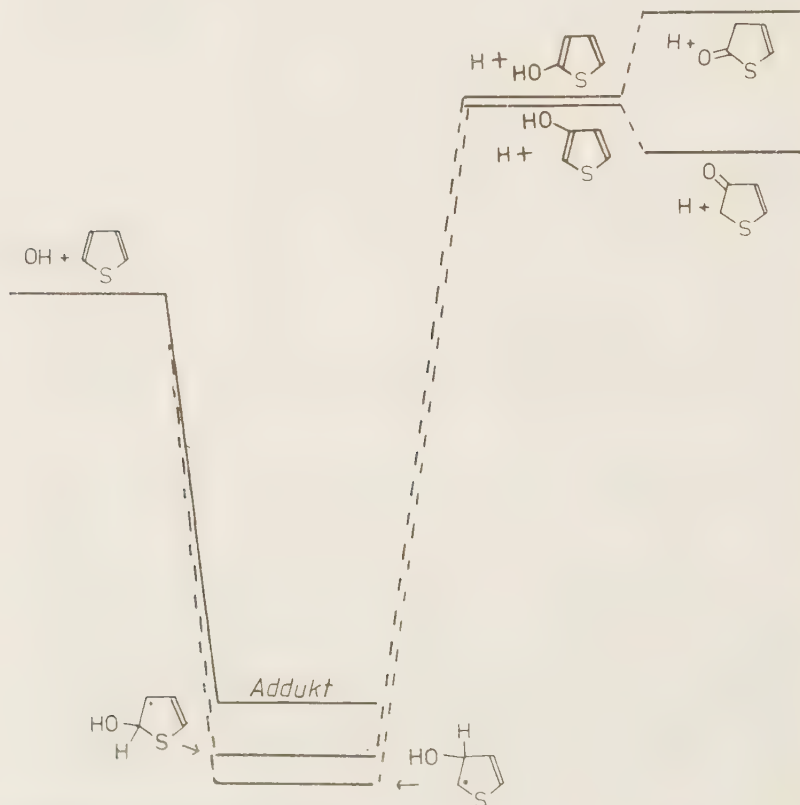
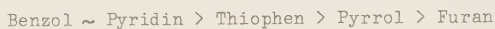


Abbildung 27: Enthalpieverlauf der Reaktion von OH mit Thiophen

Die Standardbildungsenthalpien für das Thiophen-OH-Addukt sind für einen Angriff des OH in α - und β -Position nahezu gleich. Innerhalb der Fehlergrenzen sind sie in guter Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit experimentell bestimmten Wert. Daraus ist zu schließen, daß möglicher-

weise beide Addukte in etwa gleichem Ausmaß gebildet werden. Da beide Addukte eine etwa gleiche Stabilität aufweisen, dürften auch Abweichungen vom biexponentiellen Abklingverhalten nicht zu erwarten sein, was in dieser Arbeit auch bestätigt werden konnte.

Eine zu den entsprechenden Hydroxythiophenen führende Folgereaktion ist nicht zu erwarten, da diese noch 30 kJ mol^{-1} energetisch ungünstiger als die Ausgangssubstanzen liegen.

Die größere Aromatizität des Thiophens im Vergleich zum Furan wird darin deutlich, daß eine Keto-Enol-Tautomerie zumindest für das 2-Hydroxythiophen energetisch ungünstig ist.

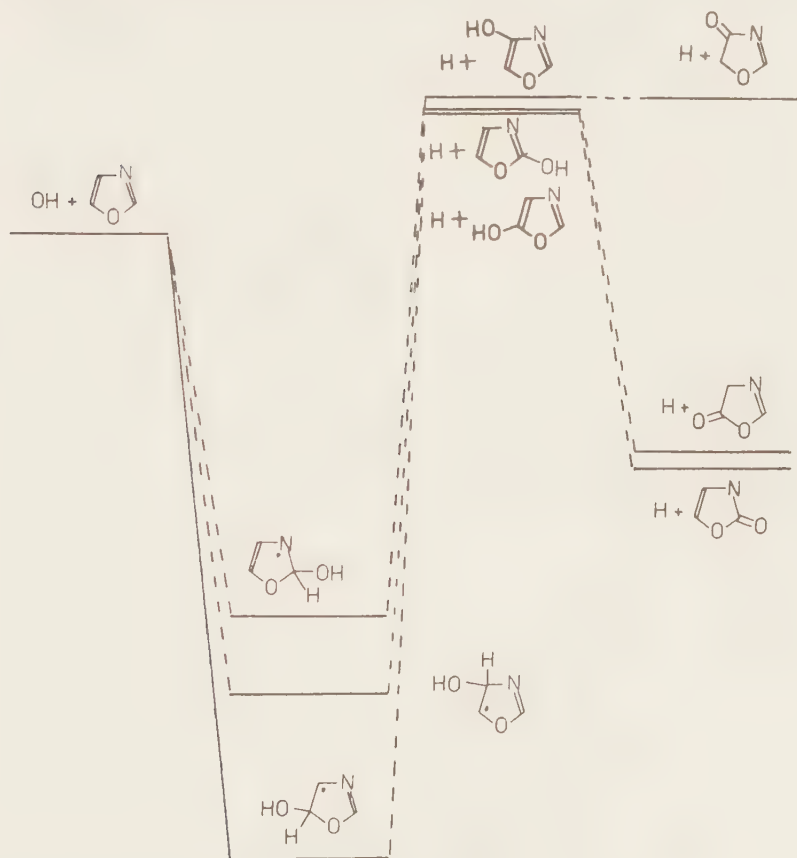


Abbildung 28: Enthalpieverlauf der Reaktion von OH mit Oxazol

In der Reaktion von OH mit Oxazol ergibt sich eindeutig das Addukt in 5-Stellung als das energetisch günstigste. Dieses liegt 155 kJ mol^{-1} niedriger als die Ausgangssubstanzen, so daß eine Rückreaktion zu den Ausgangssubstanzen nicht erwartet werden kann. Hierfür läßt sich eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ für eine Temperatur von 470 K und bei der Annahme eines Vorfaktors von $A = 3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ berechnen. Dies entspricht der Beobachtung, daß nur exponentielle Abklingkurven beobachtet werden. Die Bildung eines Adduktes in 5-Position konnte aus den Betrachtungen in Kapitel 4.3 erwartet werden.

Einer Reaktion zum 5-Hydroxyoxazol steht die hohe Energiebarriere von 182 kJ mol^{-1} entgegen. Die geringere Aromatizität des Oxazols wird deutlich durch die im Vergleich zum 5-Hydroxyoxazol um 94 kJ mol^{-1} günstiger liegende entsprechende Ketoverbindung.

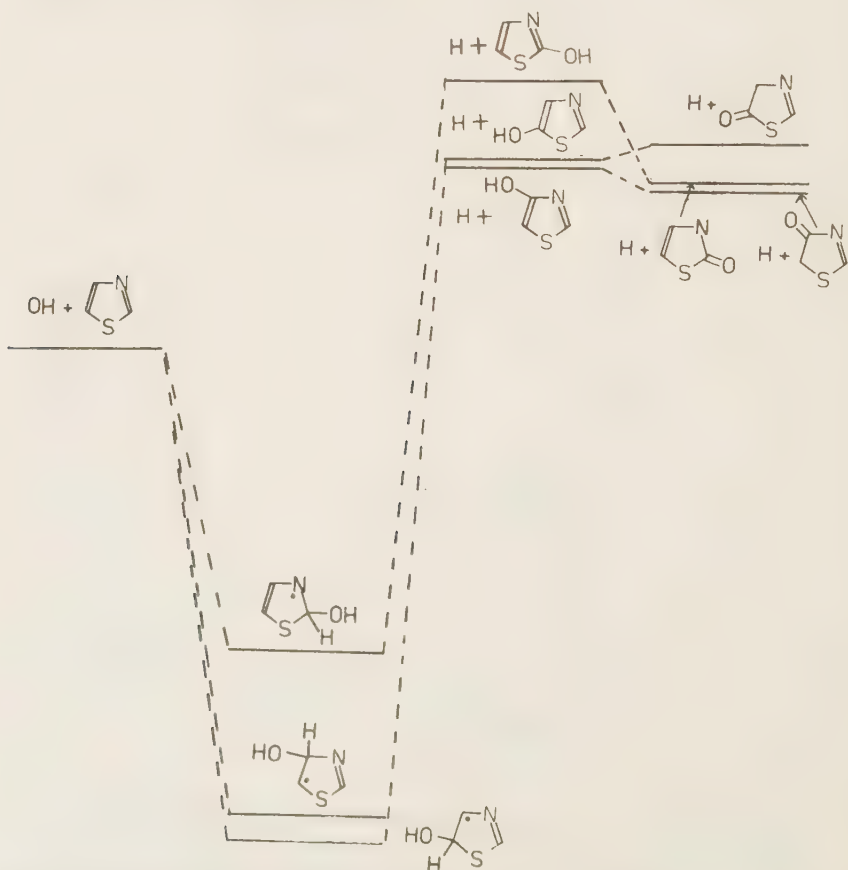


Abbildung 29: Enthalpieverlauf der Reaktion von OH mit Thiazol

Die stabilsten Thiazol-OH-Addukte sind das 4- und das 5-Hydroxythiazolylradikal. Die beiden Addukte liegen nur 5 kJ mol^{-1} auseinander, wovon das in 5-Stellung das stabilere ist. Die Addukte liegen 92 bzw. 97 kJ mol^{-1} unterhalb der Ausgangssubstanzen, so daß eine Rückreaktion zu den Ausgangssubstanzen durchaus möglich ist und durch das Auftreten nichtexponentieller Abklingkurven bestätigt wird.

Ein unimolekularer Zerfall der Addukte, der zu den entsprechenden Hydroxyderivaten des Thiazols führen würde scheint ausgeschlossen zu sein, da eine solche Reaktion endothermer wäre als eine Reaktion zu den Ausgangssubstanzen.

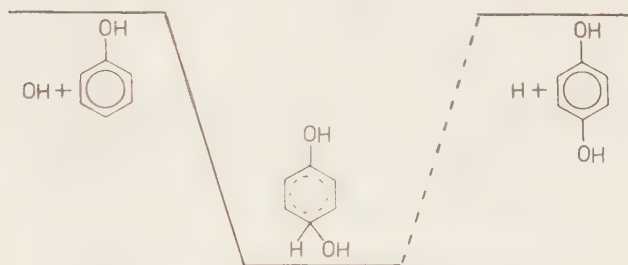


Abbildung 30: Enthalpieverlauf der Reaktion von OH mit Phenol

Bei dieser Reaktion ist interessant, daß die möglichen Produkte einer Folgereaktion des Phenol-OH-Adduktes (1,4-Dihydroxybenzol + H) energetisch auf etwa gleicher Höhe liegen wie die Ausgangssubstanzen. Da kein Hinweis auf eine Folgereaktion gefunden wird, die nicht zurück zu OH führt, kann daraus geschlossen werden, daß die Aktivierungsenergie für eine solche Reaktion relativ hoch ist.

Aus den Betrachtungen der Thermodynamik der Reaktionen können folgende Schlüsse gezogen werden:

- Bei Furan und Oxazol entstehen sehr stabile OH-Addukte, deren Rückreaktion zu den Ausgangssubstanzen zu vernachlässigen ist.
- Bei Furan ist das 2-Hydroxyfurylradikal eindeutig das thermodynamisch stabilere.
- Bei Oxazol ist das 5-Hydroxyoxazolylradikal am stabilsten.
- Bei Thiophen entstehen vermutlich thermodynamisch zwei etwa gleich stabile Addukte.
- Bei Thiazol entstehen vermutlich thermodynamisch zwei etwa gleich stabile Addukte, bei denen OH in 4- und 5-Stellung angreift. Das 5-Hydroxythiazolylradikal kann möglicherweise zum 5-Hydroxythiazol und weiter zum 5-Ketothiazolin weiterreagieren.
- Die Aktivierungsenergie für einen unimolekularen Zerfall des Phenol-OH-Adduktes zu einem Dihydroxybenzol und H-Atomen ist vermutlich sehr viel höher als für die Rückreaktion zu Phenol und OH-Radikalen.

4.5 Vorhersagemethoden

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, bestehende Vorhersagemethoden auf die Reaktion von OH-Radikalen mit Heterocyclen anzuwenden und zu überprüfen, welche Methode die geeignetste wäre. Vorhersagemethoden sind wichtig für die Abschätzung der Reaktivität umweltrelevanter Chemikalien in der Troposphäre gegenüber OH, dem in den meisten Fällen wichtigsten reaktiven Teilchen, das einen Chemikalienabbau in Gang setzt. Es ist aber sehr aufwendig, OH-Geschwindigkeitskonstanten in der Gasphase zu bestimmen. Für manche schwerflüchtigen oder wenig reaktiven Verbindungen ist es sogar unmöglich eine solche Bestimmung durchzuführen. Eine Vorhersagemethode stellt dann das einzige Mittel dar, eine Angabe über die Abbaubarkeit einer solchen Chemikalie zu machen.

Eine Übersicht über verschiedene Vorhersagemethoden gibt Atkinson¹. Zu diesen Verfahren zählen Korrelationen von OH-Geschwindigkeitskonstanten mit C-H-Bindungsdissoziationsenergien, Ionisierungspotentialen, der Hammett-Beziehung und OH-Geschwindigkeitskonstanten in wässriger Phase. Eine empirische Methode, die analog zu Bensons Additivitätsregeln⁶⁶ angewandt wird, ist von Hendry und Kenley⁷³, Atkinson et al.⁷⁴ und Atkinson⁷⁵ entwickelt worden.

Die Korrelation von OH-Geschwindigkeitskonstanten mit C-H-Bindungsenergien ist von verschiedenen Autoren, wie Atkinson⁷⁶, Heicklen⁷⁷, Darnall et al.⁷⁸, Jolly et al.⁷⁹, Cohen⁸⁰ und Gaffney und Levine⁸¹ ausgearbeitet und verbessert worden. Da sie aber nur sinnvoll auf die Vorhersage von Geschwindigkeitskonstanten der Abstraktion eines H-Atoms durch OH angewendet werden kann (aliphatische Verbindungen) und die hier untersuchten Substanzen (bis auf Dimethylsulfid und Tetrahydrothiophen) im wesentlichen durch Addition reagieren, wird hier auf eine Besprechung verzichtet.

Da das OH-Radikal unter elektrophiler Addition mit ungesättigten Verbindungen reagiert, haben Gaffney und Levine^{81,82} und Rinke und Zetzsch⁵⁷ eine Korrelation des Ionisierungspotentials mit den OH-Geschwindigkeitskonstanten von Alkenen, Alkinen und Aromaten vorgeschlagen.

Eine Darstellung einer solchen Korrelation von Benzolderivaten, von Alkenen und den in dieser Arbeit gemessenen heterocyclischen Aromaten (Tabelle 21) ist in Abbildung 31 dargestellt. Die Daten für die Ionisierungspotentiale der Benzolderivate stammen von Güsten et al.⁸³ und für die Alkene von Gaffney und Levine⁸¹. Die Korrelationen sind für Alkene und Benzolderivate unterschiedlich, erlauben aber eine Abschätzung von OH-Geschwindigkeitskonstanten innerhalb eines Faktors von etwa 5 bei den Benzolderivaten. Die unterschiedlichen Korrelationen bei Aromaten und Alkenen sind darauf zurückzuführen, daß bei den Benzolderivaten für eine Reaktion mit OH die Resonanzstabilisierung zusätzlich aufgewendet werden muß und nur Substanzen mit stark aktivierenden Substituenten ähnlich schnell wie Alkene reagieren.

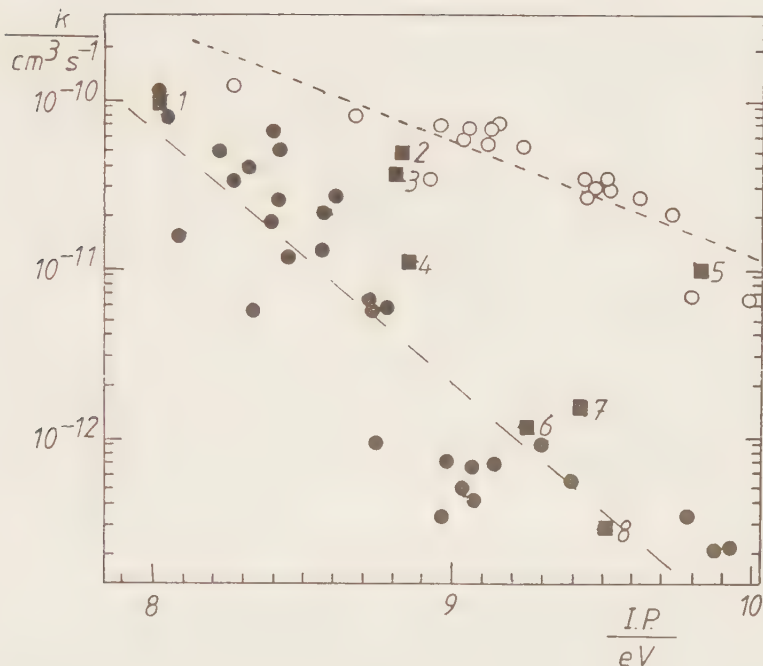


Abbildung 31: Halblogarithmische Auftragung von Geschwindigkeitskonstanten ungesättigter Verbindungen mit OH-Radikalen bei Raumtemperatur gegen ihr Ionisierungspotential. (●) Benzolderivate; (○) Alkene; (■) Heterocyclen (1: Pyrrol; 2: Furan; 3: Imidazol; 4: Thiophen; 5: Oxazol; 6: Benzol; 7: Thiazol; 8: Pyridin)

Betrachtet man nun die Daten für die heterocyclischen Aromaten, so lassen sich Pyrrol, Thiophen, Thiazol und Pyridin bei den Benzolderivaten einordnen. Imidazol, Furan und Oxazol korrelieren dagegen besser mit den Alkenen. Diese Aufspaltung unter den Heterocyclen kann man mit einem Verlust an Aromatizität von Imidazol, Furan und Oxazol gegenüber den anderen Heterocyclen erklären, das dann auch einer niedrigeren Resonanzstabilisierungsenergie bei diesen Substanzen entspricht (siehe auch Kap. 4.4).

Tabelle 21: Korrelation der OH-Geschwindigkeitskonstanten bei Raumtemperatur mit den $\Sigma\sigma^+$ -Werten, den Ionisierungspotentialen und den OH-Geschwindigkeitskonstanten in wässriger Phase

Substanz	$\frac{k}{10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}} (298 \text{ K})$	$\Sigma\sigma^+$	$\frac{\text{I.P.}}{\text{eV}}$	Literatur	$\frac{k_{\text{aq}}^b}{\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$	Literatur
Pyrrol	96,1 $\pm$ 7,6	-1,53	8,02	84	$1,5 \times 10^{10}$	85
Furan	46,6 $\pm$ 3,9	-0,93	8,83	84	$3,9 \times 10^9$	85
Thiophen	10,8 $\pm$ 0,7	-0,79	8,85	84	6×10^9	86
Pyridin	0,28 $\pm$ 0,02 ^a	+0,30	9,51	87	$3,1 \times 10^9$	88
Imidazol	35,9 $\pm$ 3,3	-1,23	8,81	89	$1,2 \times 10^{10}$	90
Oxazol	9,52 $\pm$ 0,55	-0,63	9,83	91	-	
Thiazol	1,46 $\pm$ 0,07	-0,49	9,50	92	-	
Benzol	1,14 $\pm$ 0,07	0	9,25	87	$7,8 \times 10^9$	93

^a extrapolierter Wert

^b Der Umrechnungsfaktor für die Einheit $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$ beträgt $1,66 \times 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{ mol l}^{-1}$

Die Korrelation von OH-Geschwindigkeitskonstanten mit Ionisierungspotentialen ist für heterocyclische Aromaten nur mit einiger Vorsicht anwendbar, da der aromatische Charakter der zu betrachtenden Substanz mit berücksichtigt werden muß. Zudem erlaubt diese Korrelation nur eine Vorhersage von OH-Geschwindigkeitskonstanten innerhalb eines Faktors von 5 (bei Benzolderivaten), so daß nur eine grobe Abschätzung möglich ist.

Eine weitere Vorhersagemethode beruht auf der Anwendung der Hammett-Beziehung, die eine Korrelation zwischen Struktur- und Reaktionsparametern und Geschwindigkeitskonstanten ist. Diese Beziehung kann bisher mit Erfolg auf die Vorhersage der Reaktion von OH mit Benzolderivaten benutzt werden^{1,2}. Die Hammett-Beziehung lautet:

$$\lg k/k_0 = \rho \Sigma\sigma^+$$

Hierbei ist k die OH-Geschwindigkeitskonstante eines Benzolderivates, k_0 ist die Geschwindigkeitskonstante mit Benzol, σ^+ bzw. $\Sigma\sigma^+$ sind die elektrophilen Substituentenkonstanten nach Brown und Okamoto⁹⁴, die von der Angriffsposition des Elektrophils abhängen, und ist eine Konstante die von der Art der Reaktion und den Reaktionsbedingungen abhängt. Eine einfach logarithmische Auftragung der OH-Geschwindigkeitskonstanten gegen die $\Sigma\sigma^+$ -Werte von Benzolderivaten ist in Abbildung 32 dargestellt.

Die Hammett-Beziehung ist hauptsächlich für Reaktionen in flüssiger Phase angewendet worden. Die Reaktivität vieler Substanzen gegenüber OH-Radikalen in wässriger Phase ist bereits untersucht worden. Solche Untersuchungen können mit einem erheblich geringeren Aufwand durchgeführt werden als dies für die Gasphase der Fall ist. Güsten et al.⁹⁵ und

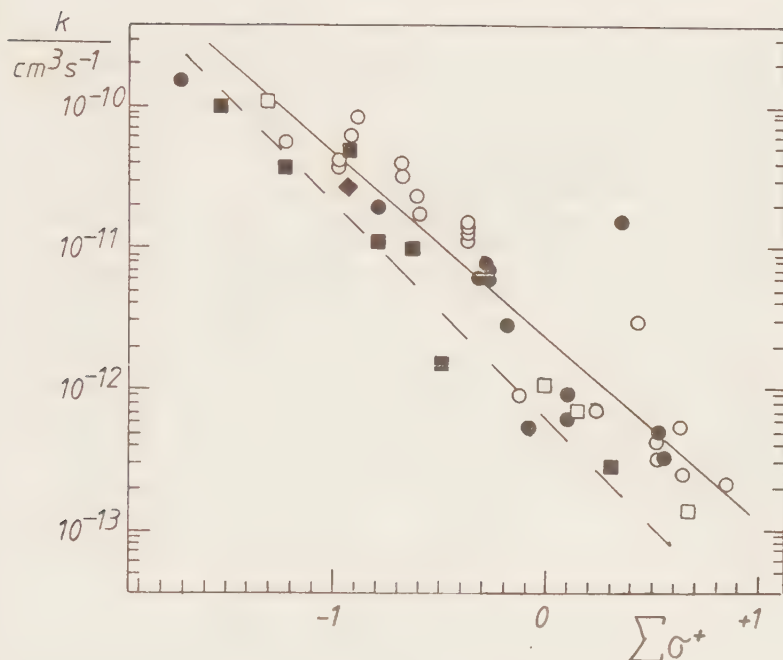


Abbildung 32: Auftragung der OH-Geschwindigkeitskonstanten der Addition an Benzolderivate und Heterocyclen gegen die $\Sigma\sigma^+$ -Werte. (○) poly-substituierte Benzolderivate (nach Atkinson¹); (●) monosubstituierte Benzolderivate (nach Atkinson¹); (□) monosubstituierte Benzolderivate (nach Witte et al.⁵); (◆) Phenol (diese Arbeit); (■) Heterocyclen (diese Arbeit)

— — — — — Ausgleichsgerade nach Atkinson¹ (alle Benzolderivate)

- - - - - Ausgleichsgerade für die Heterocyclen

Klöpffer et al.⁹⁶ zeigen für verschiedene organische Substanzen, daß eine Korrelation zwischen der Reaktivität in der Gasphase und in der wässrigen Phase besteht.

Es sollte dann auch eine Korrelation zwischen OH-Geschwindigkeitskonstanten von Benzolderivaten in der wässrigen Phase und den $\Sigma\sigma^+$ -Werte bestehen. In Abbildung 33 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit Benzolderivaten in wässriger Phase halblogarithmisch gegen die $\Sigma\sigma^+$ -Werte aufgetragen. Die Werte stammen aus einer Datensammlung von Greenstock et al.⁹⁷. In dieser Abbildung sind auch die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten für einige der in dieser Arbeit untersuchten Heterocyclen enthalten (siehe auch Tabelle 21). Es ist offensichtlich, daß keine lineare Korrelation zwischen den OH-Reaktivitäten in wässriger Phase und den $\Sigma\sigma^+$ -Werten besteht. Die Geschwindig-

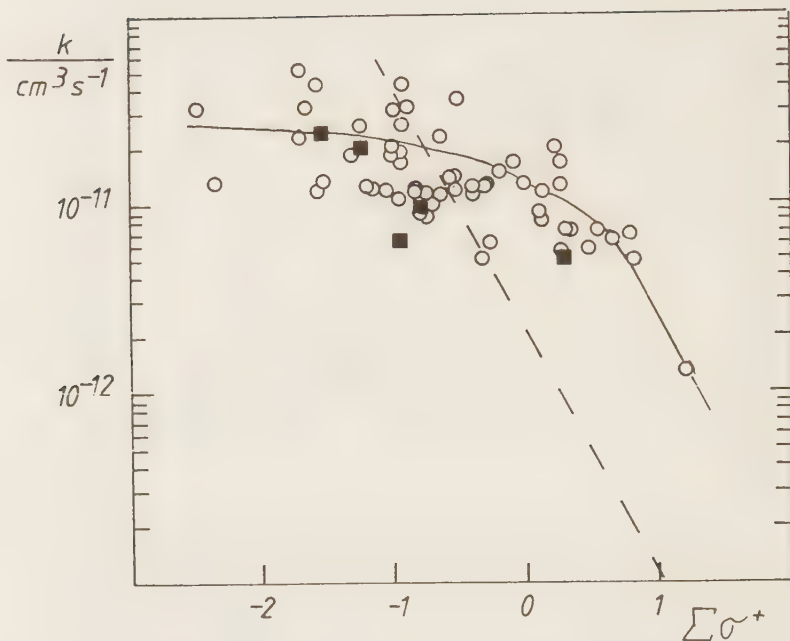


Abbildung 33: Doppeltlogarithmische Auftragung der OH-Geschwindigkeitskonstanten von Benzolderivaten (○) und Heterocyklen (■) in der wässrigen Phase gegen $\Sigma \sigma^+$ -Werte. Die gestrichelte Gerade entspricht der Ausgleichsgerade für OH-Geschwindigkeitskonstanten in der Gasphase nach Atkinson¹.

keitskonstanten schwanken bei den meisten Substanzen zwischen etwa 1×10^{-11} und $5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$. Nur bei wenig reaktiven Substanzen (hohe $\Sigma \sigma^+$ -Werte) ist eine Tendenz zur Abnahme der Reaktivität zu erkennen. Die gestrichelte Linie entspricht einer Ausgleichsgeraden, wie sie für OH-Geschwindigkeitskonstanten in der Gasphase erhalten wird (nach Atkinson¹; vergleiche auch Abb. 32). Die weniger reaktiven Substanzen reagieren in wässriger Phase zudem schneller als in Gasphase.

Diese Unterschiede zwischen wässriger Phase und Gasphase sind darauf zurückzuführen, daß die Diffusionsgeschwindigkeit der reagierenden Teilchen in Flüssigkeiten der nach oben begrenzende Wert ist. Als maximale Geschwindigkeitskonstante kann ein Wert von etwa $2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ abgeschätzt werden. Dieser Wert wird nach folgender Beziehung⁶⁷ erhalten:

$$k = 4 \pi r_{AB} (D_A + D_B) L$$

mit L als Loschmidt-Zahl, $r_{AB} \approx 5 \times 10^{-8} \text{ cm}$, dem Stoßdurchmesser, $D_A \approx 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $D_B \approx 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ als Diffusionskoeffizienten von OH (D_A) bzw. dem Reaktanden (D_B).

In der Gasphase kann eine Reaktion zwischen zwei Teilchen nur stattfinden, wenn sie zusammentreffen, wobei aber nicht jeder Stoß zwischen zwei Molekülen zu einer Reaktion führen muß. In der flüssigen Phase spielt dagegen die Häufigkeit der ersten Begegnungen eine Rolle. Da sich beide Reaktionspartner in einem Lösungsmittelkäfig befinden und dort Gelegenheit zu mehreren Stößen haben, führt praktisch bereits die erste Begegnung beider Teilchen zur Reaktion. Dies könnte eine Erklärung sein für die erhöhte Reaktivität der Substanzen mit höheren $\sum \sigma^+$ -Werten in flüssiger Phase im Vergleich zur Gasphase.

Klöpper⁹⁶ begrenzt die Anwendbarkeit dieser Methode auf Substanzen, die in der Gasphase eine Reaktivität kleiner als etwa $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ haben und stellt auch fest, daß bei den Aromaten große Abweichungen (zum Teil mehr als eine Größenordnung) von der Korrelation der nichtaromatischen Verbindungen bestehen. Daher ist diese Methode nicht auf aromatische Substanzen anwendbar.

Tabelle 22: σ^+ -Werte für die α -, β - und γ -Positionen bei Heterocyclen

Hetero- gruppe	Position	σ^+ -Wert	Literatur
-NH-	α	-1,53	σ^+ , σ^+
	β	-1,26	σ^+
-C-	α	-6,99	σ^+ , σ^+
	β	-6,44	σ^+
-O-	α	-6,79	σ^+ , σ^+
	β	-6,52	σ^+ , σ^+
-S-	α	-6,88	σ^+
	β	-	-
-N=	α	6,88	σ^+
	β	6,90	σ^+
	γ	6,87	σ^+

Abbildung 32 ist eine halblogarithmische Darstellung von Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit Benzolderivaten in der Gasphase gegen die elektrophilen Substituentenkonstanten $\sum \sigma^+$. Die verwendeten Daten stammen aus einem Übersichtsartikel von Atkinson¹. Atkinson erhält für die Hammett-Beziehung folgenden Ausdruck:

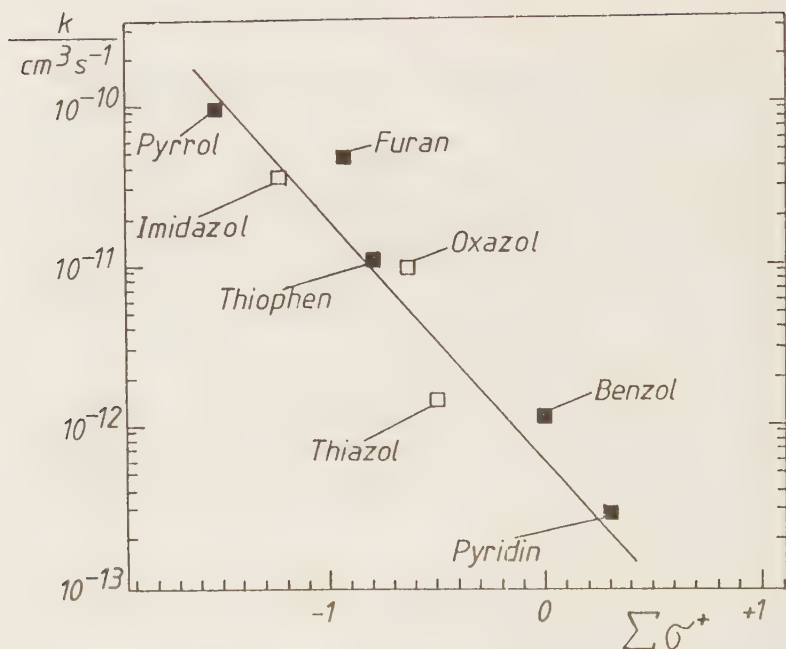


Abbildung 34: Einfach logarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von heterocyclischen Aromaten mit OH-Radikalen gegen die $\Sigma\sigma^+$ -Werte. (■) Heterocyclen mit einem Heteroatom, (□) Heterocyclen mit zwei Heteroatomen.

$$\lg k = -1,31 \Sigma\sigma^+ - 11,64$$

Die Abweichungen der gemessenen Werte von dieser Ausgleichsgeraden betragen im allgemeinen nicht mehr als einen Faktor 2.

Es sind bisher nur wenige Ausnahmen festgestellt worden, wie z. B. Benzaldehyd, der erheblich schneller als erwartet mit OH reagiert. Diese Abweichung ist aber auf einen anderen Mechanismus als elektrophiler Addition zurückzuführen. Das OH-Radikal abstrahiert beim Benzaldehyd den Aldehydwasserstoff.

Geht man davon aus, daß es sich bei der Reaktion von OH mit heterocyclischen Substanzen um eine Addition an einen aromatischen Ring handelt, so ist es durchaus möglich, die für die Benzolderivate gültige Hammett-Beziehung auf Heterocyclen zu erweitern. Die Heteroatome werden dann wie Substituenten betrachtet. Für die α -, β - und γ -Positionen zu den Heteroatomen lassen sich dann Substituentenkonstanten, σ^+ , angeben. Solche Konstanten sind in Tabelle 22 aufgeführt. Mit Hilfe von Tabelle 22 werden die $\Sigma\sigma^+$ -Werte in Tabelle 21 erhalten. Es wird dabei nach folgen-

den Regeln vorgegangen:

- Enthält der aromatische Ring nur ein Heteroatom, so wird der σ^+ -Wert verwendet, der am niedrigsten ist.
- Enthält der aromatische Ring mehrere Heteroatome, so wird die Summe der σ^+ -Werte für jede Position berechnet und die Position gewählt, die den niedrigsten Wert aufweist.
- Ist die Position mit dem niedrigsten $\sum\sigma^+$ -Wert ein Heteroatom und keine CH-Gruppe, so wird nicht dieses Heteroatom als Angriffsposition gewählt, sondern die CH-Gruppe mit dem niedrigsten $\sum\sigma^+$ -Wert.

In den Abbildungen 32 und 34 sind die OH-Geschwindigkeitskonstanten halblogarithmisch gegen die $\sum\sigma^+$ -Werte aufgetragen. Abbildung 32 zeigt, daß sich die Daten für die Heterocyclen gut in die Korrelation für die Benzolderivate einfügen. Eine Ausgleichsgerade nur für die Heterocyclen ergibt zwar eine etwas größere Steigung und liegt etwas tiefer als Atkinsons¹ Ausgleichsgerade, aber die Datenbasis für Heterocyclen ist bisher auch noch recht klein. Die Ausgleichsgerade für die in dieser Arbeit untersuchten Heterocyclen ergibt sich zu:

$$\lg k = -1,52 \sum\sigma^+ - 12,22 \quad r^2 = 0,92$$

Die experimentell ermittelten Werte weichen im ungünstigsten Fall um einen Faktor 2 von der Ausgleichsgeraden ab. Demnach ist die Anwendung der Hammett-Beziehung eine Methode, mit der OH-Geschwindigkeitskonstanten für Benzolderivate und heterocyclische Aromaten bisher am sichersten vorhergesagt werden können. Zum Beispiel sollte demnach die OH-Geschwindigkeitskonstante für eine elektrophile Addition an Selenophen dann einen Wert zwischen 0,7 und $2,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ haben.

Für 1,2,4-Triazol ergibt sich für einen OH-Angriff in 5-Stellung ein $\sum\sigma^+$ -wert von 0,14. Daraus läßt sich eine Geschwindigkeitskonstante von $3,7 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ abschätzen. Die Obergrenze der OH-Geschwindigkeitskonstanten von $2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für diese Substanz liegt noch im Rahmen der Fehlergrenze der Vorhersagemethode.

Das Konzept der Hammett-Beziehung läßt sich daher problemlos auf Heterocyclen erweitern. Auch eine Abnahme der Aromatizität scheint keinen sehr großen Einfluß auf die Korrelation auszuüben. Selbst Furan und Oxazol, die die geringste Aromatizität aufweisen, passen gut in die Korrelation. Auch sollte es möglich sein, mit der Hammett-Beziehung OH-Geschwindigkeitskonstanten von substituierten Derivaten der heterocyclischen Grundkörper (z. B. 2-Nitrothiophen, 3-Methylpyrrol usw.) vorherzusagen.

Bei der Hammett-Beziehung handelt es sich um eine "Linear-Free-Energy-Relationship". Daher sollte auch die Aktivierungsenergie der Adduktbildung mit den $\sum\sigma^+$ -Werten korrelieren (siehe auch Witte et al.⁵). Abbildung 35 stellt eine entsprechende Auftragung dar. In dieser Abbildung sind auch die Werte von Witte et al.⁵ für einige monosubstituierte Ben-

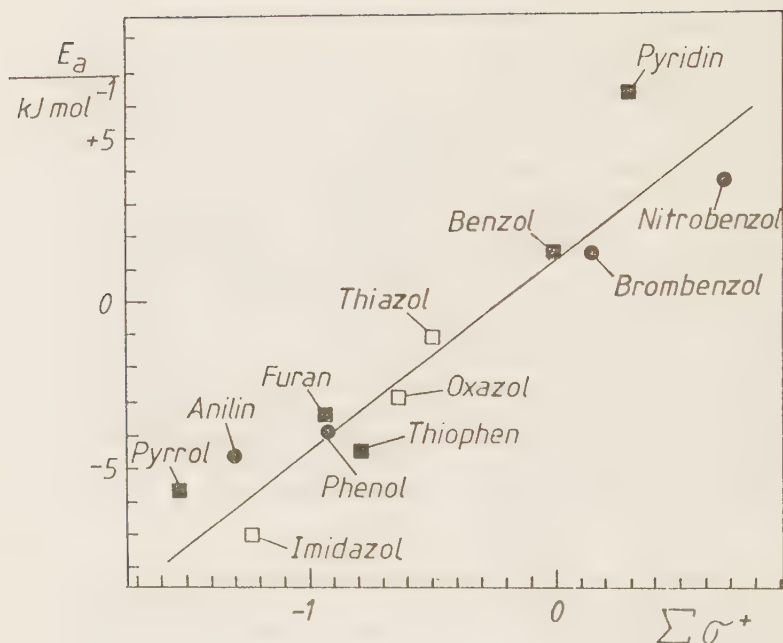


Abbildung 35: Auftragung der Aktivierungsenergie der Addition von OH-Radikalen an Aromaten gegen die $\Sigma\sigma^+$ -Werte. (●) Benzolderivate, (■) Benzol und Heterocyclen mit einem Heteroatom, (□) Heterocyclen mit zwei Heteroatomen.

zolderivate enthalten. Auch das in dieser Arbeit untersuchte Phenol paßt gut zu den bisher bekannten Daten. Eine Ausgleichsrechnung ergibt für alle Daten (Heterocyclen und Benzolderivate) folgende Beziehung:

$$E_a / \text{kJ mol}^{-1} = 5,8 \Sigma\sigma^+ + 1,25 \quad r^2 = 0,88$$

Es ist somit möglich, mit der Hammett-Beziehung die Temperaturabhängigkeit der Adduktbildung von OH an aromatische Verbindungen vorherzusagen, da man den Vorfaktor als nahezu konstant betrachten kann. Als mittlerer Vorfaktor läßt sich aus Tabelle 18 ein Wert von $4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ angeben.

5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Temperaturabhängigkeit der Reaktion von OH-Radikalen mit den fünfgliedrigen heterocyclischen Aromaten Pyrrol, Furan, Thiophen, Imidazol, Oxazol und Thiazol, dem sechsgliedrigen aromatischen Heterocyclus Pyridin, den Thioethern Dimethylsulfid und Tetrahydrothiophen und dem Benzolderivat Phenol in der Gasphase untersucht. Für die Reaktion von OH mit 1,2,4-Triazol kann eine Obergrenze der Geschwindigkeitskonstanten $k < 2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur angegeben werden.

Für die Temperaturabhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten der Primärreaktion ergeben sich folgende Arrhenius-Beziehungen:

Substanz	$k \text{ (T)} / \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	T-Bereich
Pyrrol	$(9,8 \pm 3,8) \times 10^{-12} \exp((690 \pm 120) \text{ K/T})$	298-372 K
Furan	$(1,2 \pm 0,3) \times 10^{-11} \exp((430 \pm 100) \text{ K/T})$	298-440 K
Thiophen	$(1,9 \pm 0,5) \times 10^{-12} \exp((540 \pm 110) \text{ K/T})$	298-471 K
Pyridin (Addition)	$(3,5 \pm 1,4) \times 10^{-12} \exp(-(760 \pm 100) \text{ K/T})$	246-286 K
(Abstrakt.)	$(1,2 \pm 0,7) \times 10^{-11} \exp(-(1800 \pm 240) \text{ K/T})$	423-468 K
Imidazol	$(2,2 \pm 0,2) \times 10^{-12} \exp((840 \pm 30) \text{ K/T})$	297-344 K
Oxazol	$(2,8 \pm 0,1) \times 10^{-12} \exp((350 \pm 30) \text{ K/T})$	299-468 K
Thiazol	$(9,4 \pm 0,7) \times 10^{-13} \exp((120 \pm 30) \text{ K/T})$	297-423 K
Dimethylsulfid	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-11} \exp(-(250 \pm 30) \text{ K/T})$	298-469 K
Tetrahydrothiophen	$(9,7 \pm 0,9) \times 10^{-12} \exp((240 \pm 40) \text{ K/T})$	297-399 K
Phenol	$(5,3 \pm 0,9) \times 10^{-12} \exp((470 \pm 50) \text{ K/T})$	245-296 K

Aus der Druckabhängigkeit der Reaktion von OH mit Pyrrol und aus dem Auftreten nicht- und biexponentieller Abklingkurven ist zu schließen, daß alle untersuchten Substanzen (auch die aliphatischen Verbindungen Dimethylsulfid und Tetrahydrothiophen) zumindest teilweise unter Adduktbildung mit OH reagieren.

Aus den bisher in der Literatur bekannten elektrophilen Reaktionen und aus thermodynamischen Betrachtungen ergibt sich für die bevorzugte Angriffspositionen des OH-Radikals ein Angriff in α -Stellung bei Furan, Thiophen und Pyrrol, ein Angriff an die 5-Stellung bei Oxazol, Thiazol, 1,2,4-Triazol und Imidazol (die 4-Stellung ist hier durch Tautomerie identisch) und ein Angriff in β -Position bei Pyridin. Für Phenol kann ein Angriff des OH-Radikals in ortho- und para-Position angenommen werden.

Mit Hilfe der Hammett-Beziehung lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten der Adduktbildung bei Raumtemperatur mit den $\sum \sigma^+$ -Werten korrelieren:

$$\lg k (298 \text{ K}) = -1,52 \sum \sigma^+ - 12,22$$

Die Aktivierungsenergien der Adduktbildung lassen sich ebenfalls mit den $\sum G^+$ -Werten korrelieren. Zusammen mit Werten, die Witte et al.⁵ für einige monosubstituierte Benzolderivate erhalten haben, ergibt sich folgende Korrelation:

$$E_a / \text{kJ mol}^{-1} = 5,8 \sum G^+ + 1,25$$

Biexponentielle Abklingkurven der OH-Radikalkonzentration werden in Gegenwart von Thiophen, Imidazol, Tetrahydrothiophen und Phenol beobachtet und sind auch auswertbar. Für die Temperaturabhängigkeit der daraus zu berechnenden Geschwindigkeitskonstanten des unimolekularen Zerfalls der entsprechenden Reaktand-OH-Addukte ergeben sich folgende Beziehungen:

Addukt	$k(T)/\text{s}^{-1}$	T-Bereich
Thiophen-OH	$3 \times 10^{10} \exp(-10100+1400) \text{ K/T}$	434-471 K
Imidazol-OH	$6 \times 10^{10} \exp(-8700+700) \text{ K/T}$	353-440 K
Tetrahydrothiophen-OH	$3 \times 10^7 \exp(-6400+1000) \text{ K/T}$	418-468 K
Phenol-OH	$1 \times 10^{13} \exp(-8900+1300) \text{ K/T}$	320-359 K

Aus den Aktivierungsenergien der Bildung der Addukte und des Zerfalls der Addukte ergeben sich folgende Bindungsdissoziationsenthalpien (BDE) der OH-Gruppe in dem jeweiligen Addukt:

Thiophen-OH:	$(91+13) \text{ kJ mol}^{-1}$
Imidazol-OH:	$(81+6) \text{ kJ mol}^{-1}$
Tetrahydrothiophen-OH:	$(57+8) \text{ kJ mol}^{-1}$
Phenol-OH:	$(80+11) \text{ kJ mol}^{-1}$

Aus thermodynamischen Betrachtungen folgt, daß die OH-Addukte von Furan und Oxazol so stabil sind, daß ein unimolekularer Zerfall zurück zu den Ausgangssubstanzen im betrachteten Temperaturbereich bis maximal ca. 470 K nicht beobachtet werden kann und auch nicht beobachtet wird.

Aus dem nichtexponentiellen Abklingverhalten der OH-Radikale in Gegenwart von Pyrrol, Thiazol und Pyridin läßt sich schließen, daß mehrere Addukte in vergleichbaren Mengen, aber mit unterschiedlicher Stabilität gebildet werden.

Dadurch, daß bei Dimethylsulfid und Tetrahydrothiophen auch biexponentielles Abklingen festgestellt wird, läßt sich der Schluß ziehen, daß das OH-Radikal auch an ein Schwefelatom addieren kann. Bei Thiophen und Thiazol muß demnach auch mit einem entsprechenden Addukt gerechnet werden.

6. Literaturverzeichnis

- 1 R. Atkinson, Chem. Rev. 86, 69 (1986)
- 2 C. Zetzsch, 15th Informal Conference on Photochemistry, Stanford, CA, 27. Juni - 1. Juli 1982
- 3 F. Witte, Diplomarbeit, Ruhr Universität Bochum 1983
- 4 A. Wahner und C. Zetzsch, J. Phys. Chem. 87, 4945 (1983)
- 5 F. Witte, E. Urbanik und C. Zetzsch, J. Phys. Chem. 90, 3251 (1986)
- 6 K. Watanabe und M. Zelickoff, J. Opt. Soc. Amer. 43, 753 (1953)
- 7 H. Okabe, "Photochemistry of Small Molecules", John Wiley and Sons, New York 1978
- 8 A. Wahner, Diplomarbeit, Ruhr Universität Bochum 1981
- 9 R. A. Perry, R. Atkinson und J. N. Pitts, Jr., J. Phys. Chem. 81, 296 (1977)
- 10 F. Witte, A. Wahner und C. Zetzsch, Bull. Soc. Chim. Belg. 92, 625 (1983)
- 11 A. Wahner und C. Zetzsch, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89, 323 (1985)
- 12 P. R. Bevington, "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences", McGraw-Hill, New York 1978
- 13 R. J. Cvetanovic, R. P. Overend und G. Paraskevopoulos, Int. J. Chem. Kinet. Symp. 1, 249 (1975)
- 14 Herrn Manfred Elend gilt mein besonderer Dank für die Ausführung der gaschromatographischen Analysen
- 15 B. Fritz, K. Lorenz, W. Steinert und R. Zellner, Proceedings of the 2nd European Symposium on the "Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants", Varese (Italien) 29. September-1. Oktober 1981, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht
- 16 C. Zetzsch, Bericht für das Bundesministerium für Forschung und Technologie, Projektträgerschaft für Umweltchemikalien, Bochum 1982
- 17 J. M. Kurylo und G. L. Knable, J. Phys. Chem. 88, 3305 (1984)
- 18 Medicus/Poethke, "Kurze Anleitung zur Maßanalyse", bearbeitet von W. Poethke, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main 1970
- 19 D. W. Scott, W. T. Berg, I. A. Hossenlopp, W. N. Hubbard, J. F. Messerly, S. S. Todd, D. R. Douslin, J. P. McCullough und G. Waddington, J. Phys. Chem. 71, 2263 (1967)
- 20 G. Milazzo und L. Paoloni, Gazz. Chim. Ital. 83, 867 (1953)
- 21 G. B. Guthrie und D. W. Scott, J. Am. Chem. Soc. 74, 4662 (1952)
- 22 R. C. Weast (Herausgeber), Handbook of Chemistry and Physics 57th Edition, CRC Press, Cleveland (Ohio) 1976/77
- 23 G. Waddington, J. W. Knowlton, D. W. Scott, G. D. Oliver, S. S. Todd, W. N. Hubbard, J. C. Smith und H. M. Huffman, J. Am. Chem. Soc. 71, 797 (1949)
- 24 E. F. G. Herrington und J. F. Martin, Trans. Faraday Soc. 49, 154 (1953)
- 25 Engineering Sciences Data Unit, ESDU, Item Number 77019, "Vapour Pressures and Critical Points of Liquids: XI: Heterocyclic Nitrogen Compounds", London 1977

- 26 M. A. Soulie, P. Goursot, A. Peneloux und J. Metzger, J. Chim. Phys. 66, 603 (1969)
- 27 Die Sublimationsdruckkurve wurde mir freundlicherweise von der Fa. Bayer AG, Leverkusen, zur Verfügung gestellt
- 28 R. C. Wilhoit und B. J. Zwolinsky, "Handbook of Vapor Pressure and Heats of Vaporization of Hydrocarbons and Related Compounds", API 44-TRC, Publications in Science and Engineering, New York 1971
- 29 D. W. Osborne, R. N. Poescher und D. M. Yost, J. Am. Chem. Soc. 64, 169 (1942)
- 30 B. E. Balson, Trans. Farad. Soc. 43, 48 (1947)
- 31 J. Troe, J. Chem. Phys. 66, 4758 (1977)
- 32 J. Troe, J. Phys. Chem. 83, 114 (1979)
- 33 T. J. Wallington, Int. J. Chem. Kinet. 18, 487 (1986)
- 34 R. Atkinson, S. M. Aschmann, A. M. Winer und W. P. L. Carter, Atmos. Environ. 18, 2105 (1984)
- 35 R. Atkinson, E. C. Tuazon, T. J. Wallington, S. M. Aschmann, J. Arey, A. M. Winer und J. N. Pitts, Jr., Environ. Sci. Technol. 21, 64 (1987)
- 36 J. H. Lee und I. N. Tang, J. Chem. Phys. 77, 4459 (1982)
- 37 R. Atkinson, S. M. Aschmann und W. P. L. Carter, Int. J. Chem. Kinet. 15, 51 (1983)
- 38 E. C. Tuazon, R. Atkinson, A. M. Winer und J. N. Pitts, Jr., Arch. Environ. Contam. Toxicol. 13, 691 (1984)
- 39 P. H. Wine und R. J. Thompson, Int. J. Chem. Kinet. 16, 867 (1984)
- 40 H. MacLeod, J. L. Jourdain und G. LeBras, Chem. Phys. Lett. 98, 381 (1983)
- 41 D. Martin, J. L. Jourdain und G. LeBras, Int. J. Chem. Kinet. 17, 1247 (1985)
- 42 I. Barnes, V. Bastian, K. H. Becker und E. H. Fink, Proceedings of the 3rd European Symposium on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Varese, Italien 10.-12. April 1984, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht 1984
- 43 J. W. Moore und R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", Wiley, New York 1981
- 44 Z. G. Szabó "Kinetic characterization of Complex Reaction Systems" in "Comprehensive Chemical Kinetics", Vol. 2, C. H. Bamford und C. F. H. Tipper (Herausgeber), Elsevier, Amsterdam, 1969
- 45 T. M. Lowry und W. T. John, J. Chem. Soc. 2634 (1910)
- 46 F. P. Tully, A. R. Ravishankara, R. L. Thompson, J. M. Nicovich, R. C. Shah, V. M. Kreutter und P. H. Wine, J. Phys. Chem. 85, 2262 (1981)
- 47 K. Lorenz und R. Zellner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87, 629 (1983)
- 48 R. Atkinson, J. N. Pitts Jr. und S. M. Aschmann, J. Phys. Chem. 88, 1584 (1984)
- 49 A. J. Hynes, P. H. Wine und D. H. Semmes, J. Phys. Chem. 90, 4148 (1986)
- 50 M. J. Kurylo, Chem. Phys. Lett. 58, 233 (1978)

- 51 T. J. Wallington, R. Atkinson, E. C. Tuazon und S. M. Aschmann, *Int. J. Chem. Kinet.* 18, 837 (1986)
- 52 P. H. Wine, N. M. Kreutter, C. A. Gump und A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem.* 85, 2660 (1981)
- 53 I. Barnes, V. Bastian und K. H. Becker, IMA-Querschnittsseminar im Reichstagsgebäude in Berlin, 22.-24. Januar 1986
- 54 H. MacLeod, J. L. Jourdain, G. Poulet und G. LeBras, *Atm. Environ.* 18, 2621 (1984)
- 55 R. Atkinson, R. A. Perry und J. N. Pitts Jr., *Chem. Phys. Lett.* 54, 14 (1978)
- 56 R. A. Cox und D. Sheppard, *Nature* 284, 330 (1980)
- 57 M. Rinke und C. Zetzsch, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88, 55 (1984)
- 58 G. Marino, *Adv. Heterocycl. Chem* 13, 235 (1971)
- 59 R. T. Morrison und R. N. Boyd, "Lehrbuch der Organischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim 1974
- 60 A. R. Katritzky und J. M. Lagowski, "Chemie der Heterocyclen", Springer-Verlag, Berlin 1968
- 61 S. Clementi, P. Linda und G. Marino, *J. Chem. Soc. B* 1153 (1970)
- 62 B. Östman, *Ark. Kemi* 19, 499 (1962)
- 63 S. Steenken und P. O'Neill, *J. Phys. Chem.* 82, 372 (1978)
- 64 N. Selvarajan und N. V. Raghavan, *J. Phys. Chem.* 84, 2548 (1980)
- 65 B. G. Eatcock, W. L. Waltz und P. G. Mezey, *J. Comput. Chem.* 6, 68 (1985)
- 66 S. W. Benson, "Thermochemical Kinetics", Wiley, New York 1976
- 67 B. J. Finlayson-Pitts und J. N. Pitts, Jr., "Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques", Wiley, New York 1986
- 68 S. W. Benson, *Chem. Rev.* 69, 279 (1969)
- 69 J. H. S. Green, *Quart. Rev.* 15, 125 (1961)
- 70 H. Mackle und P. A. G. O'Hare, *Tetrahedron* 19, 961 (1963)
- 71 A. F. Bedford, P. B. Edmondson und C. T. Mortimer, *J. Chem. Soc.* 2927 (1962)
- 72 M. J. Cook und A. R. Katritzky, *Adv. Heterocycl. Chem.* 17, 255 (1974)
- 73 D. G. Hendry und R. A. Kenley, "Atmospheric Reaction Products of Organic Compounds", EPA-560/12-79-001, Juni 1979
- 74 R. Atkinson, S. M. Aschmann, W. P. L. Carter und J. N. Pitts, Jr., *Int. J. Kinet.* 14, 839 (1982)
- 75 R. Atkinson, *Int. J. Chem. Kinet.* 19, 799 (1987)
- 76 R. Atkinson, *Int. J. Chem. Kinet.* 12, 761 (1980)
- 77 J. Heicklen, *Int. J. Chem. Kinet.* 13, 651 (1981)
- 78 K. R. Darnall, R. Atkinson und J. N. Pitts, Jr., *J. Phys. Chem.* 82, 1581 (1978)
- 79 G. S. Jolly, G. Paraskevopoulos und D. L. Singleton, *Int. J. Chem. Kinet.* 17, 1 (1985)
- 80 N. Cohen, *Int. J. Chem. Kinet.* 14, 1339 (1982)
- 81 J. S. Gaffney und S. Z. Levine, *Int. J. Chem. Kinet.* 11, 1197 (1979)
- 82 J. S. Gaffney und S. Z. Levine, *Int. J. Chem. Kinet.* 12, 767 (1980)
- 83 H. Güsten, L. Klasinc und D. Marić, *J. Atmosph. Chem.* 2, 83 (1984)

- 84 L. Klasinc, A. Sabljic, G. Kluge, J. Rieger und M. Scholz, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 539 (1982)
- 85 J. Lilie, Z. Naturforsch. B 26, 197 (1971)
- 86 B. B. Saunders, P. C. Kaufman und M. S. Matheson, J. Phys. Chem. 82, 142 (1978)
- 87 L. Klasinc, I. Novak, M. Scholz und G. Kluge, Croat. Chem. Acta 51, 43 (1978)
- 88 M. Simic und M. Ebert, Int. J. Radiat. Phys. Chem. 3, 259 (1971)
- 89 L. Klasinc, B. Ruscic, F. Kajfez und V. Sunjic, J. Quant. Chem.: Quantum Biology Symp. 5, 367 (1978)
- 90 P. S. Rao, M. Simic und E. Hayon, J. Phys. Chem. 79, 1260 (1975)
- 91 M. H. Palmer, R. H. Findlay und R. G. Egddell, J. Molec. Struct. 40, 191 (1977)
- 92 J. V. Metzger, "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", Band 34, Teile 1-3, Interscience, New York 1979
- 93 S. Gordon, K. H. Schmidt und E. J. Hart, J. Phys. Chem. 81, 104 (1977)
- 94 H. C. Brown und Y. Okamoto, J. Am. Chem. Soc. 80, 4979 (1958)
- 95 H. Güsten, W. G. Filby und S. Schoof, Atm. Environm. 15, 1763 (1981)
- 96 W. Klöpffer, G. Kaufmann und R. Frank, Z. Naturforsch. 40A, 686 (1985)
- 97 C. L. Greenstock, G. V. Buxton, W. P. Helman und A. B. Ross, zur Veröffentlichung eingereicht bei J. Phys. Chem. Ref. Data
- 98 P. Tomasik und C. D. Johnson, Adv. Heterocycl. Chem. 20, 1 (1976)
- 99 M. Rinke, Diplomarbeit, Ruhr Universität Bochum 1980

Anhang

A.1 Berechnung der Konzentrationen

Der Partialdruck einer Substanz p_R in der Reaktionszelle ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$p_R = p_G \cdot x_R = p_R \cdot V_R / V_G \quad \text{Gl. A1}$$

mit p_G = Gesamtdruck in der Reaktionszelle; x_R = Molenbruch an Substanz in der Reaktionszelle; V_R = Volumenstrom an Substanz am Ausgang des Dosiersystems; V_G = Gesamtvolumenstrom am Ausgang des Dosiersystems. Dabei gilt für den Volumenstrom der Substanz V_R :

$$V_R = V_R^I + V_R^S \cdot (p_A - p_R^S) \quad \text{Gl. A2}$$

mit V_R^I = Volumenstrom an Inertgas durch die Flüssigkeit (oder auch Feststoff) im Sättiger; p_A = Gesamtdruck im Dosiersystem über den Substanzen; p_R^S = Sättigungsdampfdruck der Substanz im Sättiger (berechnet aus der entsprechenden Antoine-Gleichung). Der Gesamtvolumenstrom am Ausgang des Dosiersystems V_G setzt sich zusammen aus den einzelnen Volumenströmen an Inertgas und den Volumenströmen der einzelnen Substanzen (Reaktand und Wasser):

$$V_G = \sum V_i^I + \sum V_j^I \cdot p_j^S / (p_A - p_j^S) \quad \text{Gl. A3}$$

mit V_i^I = Volumenstrom an Inertgas durch den Durchflußregler i; V_j^I = Volumenstrom an Inertgas, der im Sättiger j durch die Flüssigkeit (bzw. Feststoff) geleitet wird; p_j^S = Sättigungsdampfdruck der entsprechenden Substanz im Sättiger j. Die Herleitung dieser Gleichungen ist von Rinke⁹⁹ ausführlich beschrieben worden.

A.2 Jodometrische Bestimmung des Phenols

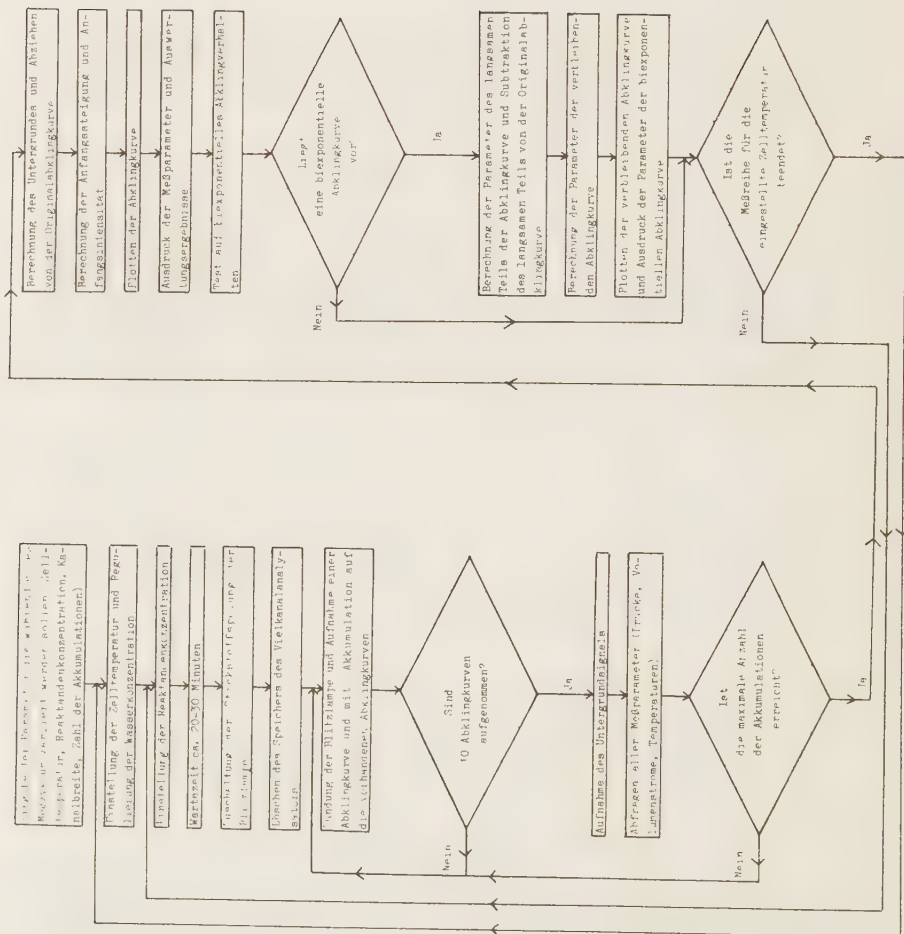
Die jodometrische Bestimmung des Phenols, mit deren Hilfe die Dampfdruckdaten des Phenols überprüft wurden, beruht auf der Reaktion



Man wendet hierbei eine bekannte Menge an Brom an und ermittelt die Menge an nicht umgesetztem Brom indem man Kaliumjodid zugibt und das entstehende Jod mit Thiosulfatlösung titriert. Eine bekannte Menge an Brom erhält man durch Ansäuern einer mit Kaliumbromid versetzten Kaliumbromatlösung bekannter Konzentration nach der Reaktion



A.3 Flußdiagramm des Meßablaufs



A.4 FLEXTRAN-Programm zur Steuerung, Meßdatenerfassung und Auswertung

Das Programm ist in der Programmiersprache FLEXTRAN geschrieben. Die FLEXTRAN-Programme werden interpretativ abgearbeitet. Das Programm, das zur Aufnahme und Auswertung von Abklingkurven, zum Auslesen von Meßparametern und zur Steuerung der Apparatur verwendet wird, ist in Overlay-Technik geschrieben, da der Speicherplatz sonst nicht für das komplette Programm ausgereicht hätte. Im Folgenden sind die wichtigsten Programmmodule abgedruckt. Programmteile, die zum Plotten von Abklingkurven und Ergebnissen benötigt werden, wie auch Programmteile, die dem Ausdrucken von Parameter- und Ergebnislisten dienen, sind nicht aufgeführt.

Das Hauptprogramm wird in Block 1 durch Laden und Ausführen von Block 110 initialisiert und gestartet. Block 2 dient zur Eingabe der einzelnen Kommandos. In Block 3 und 4 werden diese Kommandos dann ausgeführt, bzw. die entsprechenden Programmmodule geladen. Block 6 dient zur Erfassung der Meßparameter und zur Steuerung der Apparatur. In Block 5 werden verschiedene Rechnungen durchgeführt und Parameterwerte ausgedruckt. In Block 100 stehen dann schließlich Routinen für häufig vorkommende Druckersteuerbefehle.

Die einzelnen Overlay-Programme, die hier aufgeführt sind, haben folgende Funktionen:

Block 110: Initialisierung von Variablen

Block 7 (Programm 1011): Eingabe der Aufnahmeparameter

Block 7 (Programm 1012): Steuerung der Meßreihen

Block 7 (Programm 1013): Automatische Auswertung der Abklingkurven

Block 8 und 9: Eingabe und Steuerung der Temperatur der Reaktionszelle

Block 10 und 11: Aufnahme von Abklingkurven und Berechnung des Untergrundsignals

Block 12: Bestimmung der Anfangs- und Endkanäle für die automatische Auswertung der Abklingkurven

Block 13: Berechnung einer Ausgleichsgeraden

Block 16: Auswertung biexponentieller Abklingkurven

Block 70: Abspeichern von Meßergebnissen

1,1 \$LI 40;\$LO(1006,110);D 110;K 110;S FF=FX;\$LO(1027,111);D 111,200;K 111;G 2

2,20 K 7:99;K 101:250;S FL(2)=0;\$IO(!"£ : "59,BO);S JB=£BO

2,21 S IB=(\$FM(25,JB,%2,200)+0)*10;I IB=0 G 2,22;G 3,IB

2,22 S IB=(\$FM(20,JB,%2,201)+0)*10;I IB=0 G 2,20;G 4,IB

2,30 P <H>7;V !"BLITZLAMPE IST DEFEKT";S ID=35;D 6;S ID=33;D 6

2,31 P <H>!7,27,10;F IH=0,1000;S H=0

2,32 G 2,31

2,200 DAL,DAS,MPH,MPA,SCH,SCA,CLA,KKO,LIN,KLI,FRA,AUF,PAG,AWA,INT,AWH,P DA,PLO,BKD,UG1,R1B,TRA,C31,C41,GDF

2,201 AWF,ANE,PRY,OOH,REL,EAB,AUT,AUA,LRG,DAD,DUE,DLO,KBE,D2E,DAE,TYL,T EM,OOJ,OOK,OOL

3,10 D 100,2;V !"BITTE PASSENDE DATENDISK. EINLEGEN UND VERS.NR. EINGEB EN";D 100,3;S FL(1)=1

3,11 S AN="!VERS.NR.:"?;D 100,8;I AN>ED(1) G 3,11;I AN<1 G 3,11

3,12 >OP2;\$MR(AN,YD(328));>OP1

3,13 F IH=0,255;\$DA(1,IH,Y(IH));\$DA(2,IH,Y(IH))

3,14 D 5,110;D 5,111;D 5,112;D 5,113;D 14

3,19 G 2,21

3,20 \$LO(1017,70);D 70;K 70

3,29 G 2,21

3,30 S FL(1)=3;V !"MESSPARAMETER EINGEBEN:"

3,31 F IH=0,11;S A4(IH)=A0(IH);S A5(IH)=A1(IH);S A6(IH)=A2(IH);S A7(IH)=A3(IH)

3,32 S NR="!NR. DER EINGABE:"?;I NR=0 G 3,33;I NR<1 G 3,32;I NR>13 G 3,32;D 5,NR;G 3,32

3,33 D 5,37;D 5,36;G 2,21

3,40 F NR=2,11;D 5,NR

3,41 G 3,33

3,50 S FL(1)=3;V !"SCANDATEN:";S TD="!DWELLTIME 1.VIERTEL (IN USEC):"?;S H1=" FAKTOR FUER 2. VIERTEL"?;S OD=H1*TD

3,51 F IH=1,10;S H1=IH;S H2=TD/10^IH;I H2<100 G 3,52

3,52 S H2=\$IN(H2);S TD=H2*10^H1;D 5,25;S UT=H2+H1*256

3,53 F IH=1,10;S H1=IH;S H2=OD/10^IH;I H2<100 G 3,54

3,54 S H2=\$IN(H2);S OD=H2*10^H1;D 5,26;S UO=H2+H1*256

3,55 S SW="!ANZAHL SWEEPS:"?;G 2,21

3,61 G 2,20

3,70 O 130,24,256,15

3,71 G 2,21

3,80 \$LO(1012,7);\$LO(1020,8);D 8;K 7:8

3,89 G 2,21

3,90 V !"LINEARER PLOT:";V !"ANF.STEIG. (0), 1.E-FUNKT. (1), I(0)/I(00) (2)";V !"2.E FUNKT. (3)";S FL(6)="!ART DES PLOTS:"?;S NA="!PLOT VON NR

3,91 \$LO(1016,130);D 130;K 130

3,99 G 2,21

3,100 \$LO(1025,15);D 100,7;D 100,5;D 15;K 15;G 2,21
 3,110 \$LO(1026,18);D 18;K 18;G 2,20
 3,120 \$LO(1027,111);S E2(10)=\$US(,111);K 111;\$LO(1002,10:11)
 3,121 S FL(0)=0;D 10;D 11;I FL(0)>0 G 3,121;K 10:11;\$LO(1005,14);S U3=0
 3,14;K 14;D 5,176;D 5,150;D 5,151
 3,129 K 10:11;G 2,21
 3,130 D 100,7;D 100,5;G 2,21
 3,140 \$LO(1003,12);D 12;K 12;D 5,172;\$LO(1004,13);D 13;K 13;D 5,173;D 5,174;D 5,175
 3,149 G 2,21
 3,150 S FL(1)=3;F IH=-254,0;S Y(-IH)=Y(1-IH)+Y(-IH);\$DA(1,-IH,Y(-IH));\$DA(4,-IH,Y(-IH))
 3,151 G 2,21
 3,160 \$LO(1031,12);D 12;K 12;13;G 2,21
 3,170 V !! "KONZENTRATIONEN:";D 5,36;G 2,21
 3,180 S MV=0;S MB=U6+50;I MB>255 S MB=255;\$LO(1000,130:151);D 130;D 140;K 130:151
 3,181 V !" ";D 100,6
 3,190 I FL(1)>1.999 IFL(1)<2.001 G 3,195
 3,191 V !;D 5,167;D 5,178;D 5,168;D 5,169;V !" ";D 5,24;D 5,171;D 5,170;D 5,25;D 5,26
 3,192 P <H1>!!27,69,"TEMPERATUREN:"27,82;D 5,160;D 5,161;D 5,162;D 5,163;V !;D 5,164;D 5,165
 3,193 V !;D 5,30;D 5,31;D 5,32;D 5,33;P <H1>27,69,!! "KONZENTRATIONEN:"27,82;D 5,36;D 5,177;P <H1>27,69,!! "AUSWERTUNGSERGEBNISSE:"27,82;D 5,174;D 5,175;D 5,150;D 5,27
 3,194 D 5,173;V !;D 5,172;D 5,151;D 5,176;G 2,21
 3,195 D 100,2;V !! "DATEN IM ALTEN FORMAT";D 100,3;P <F3>!! "VERSUCHS NR.:"AN;D 5,170;D 5,25;P <F9,4>!! "|| WASSER: "PC(1)*1000," MTORR";P <F9,4>!! "|| REAKT. I: "PC(2)*1000," MTORR"
 3,196 I PC(3)>1E-9 P <F9,4>!! "|| REAKT. II:"PC(3)*1000," MTORR";V !" ";D 5,164;D 5,165;V !" ";D 5,172;D 5,174;D 5,175;D 5,176
 3,199 G 2,21
 3,200 \$LO(1005,14);D 14;D 5,176;K 14
 3,201 G 2,21
 3,220 \$LO(1032,10);D 10;K 10
 3,229 G 2,21
 3,230 F IH=0,255;\$DA(1,IH,\$DA(4,IH));S Y(IH)=\$DA(4,IH);I Y(IH)>2^19 S Y(IH)=Y(IH)-2^20+1
 3,239 G 2,21
 3,240 F IH=0,255;\$DA(1,IH,\$DA(8,IH));S Y(IH)=\$DA(8,IH);I Y(IH)>2^19 S Y(IH)=Y(IH)-2^20+1
 3,249 G 2,21
 4,10 \$LO(1030,7);D 7;K 7;G 2,21
 4,20 \$LO(1023,16);\$LO(1004,13);D 16;K 16;K 13;G 2,21
 4,30 \$LO(1009,17);D 17;K 17;G 2,21

```

4,40 $LO(1029,20);D 20;K 20;G 2,21
4,50 S ID!="WELCHES RELAIS"?;V " SCHLIESSEN";D 100,1;I H=J D 4,51;I H=
N D 4,52;D 6;G 2,21
4,51 S ID=19+ID
4,52 S ID=ID+29
4,60 V !"ABZUG EINER EXP.-FUNKTION:";S H1!="TAU^-1/S^-1="";S H2=" I(0)
/KHZ="";S H2=H2*SW*TD*1E-3
4,61 F IH=0,255;S Y(IH)=Y(IH)-H2*$EX(-H1*(IH+.5)*TD*1E-6);$DA(1,IH,Y(IH
))
4,62 G 2,21
4,70 $LO(1011,7);D 7;K 7
4,71 $LO(1034,9);D 9,5;I JD(0)=JD(1) G 4,79;D 9;S JD(1)=JD(1)+1;$SA(103
4,TEMP.STEUERUNG,_9);K 9;$LO(1012,7);D 7;K 7;G 4,71
4,79 G 2,21
4,80 $LO(1013,7);D 7;K 7;G 2,21
4,90 P <H1>27,65,27,69,!!"LINEARE REGRESSION AUS DATEN BESTEHENDER DATE
IEN"27,82,27,66;S NX=!!"CODE FUER X-WERTE:";S NY=" CODE FUER Y-WERTE:
"?
4,91 S NA!="ANFANGSDATEI:";S NB=" ENDDATEI:"?
4,92 $LO(1014,19);D 19;K 19
4,99 G 2,21
4,100 P <H1>27,65,27,69,!!"AUSDRUCK VON MESSERGEBNISSEN MEHRERER DATEIE
N"27,82,27,66;D 4,91
4,101 $LO(1015,20);D 20;K 20;D 100,3
4,109 G 2,21
4,110 $LO(1017,70);D 70,1;>OP2;D 70,60;>OP1;K 70
4,119 G 2,21
4,120 S NA=!!"LOESCHEN DER DATEIEN VON NR."";S NE=" BIS NR."";F IH=NA,N
E;S AN=IH;>OP2;$MR(AN,_);>OP1
4,121 S ED(1)=NA-1;D 100,9
4,129 G 2,21
4,130 $LO(1001,15);D 15;K 15
4,139 G 2,21
4,140 D 4,91
4,141 $LO(1018,20);D 20;K 20;D 100,3
4,149 G 2,21
4,150 D 4,91
4,151 $LO(1019,15);D 15;K 15
4,159 G 2,21
4,160 S ID!="WELCHER CONTROLLER (1-4): "?;S ID=1000*ID;S ID=ID+255*"
SPANNUNG (0.0-5.0 V): "?/5;D 6
4,169 G 2,21
4,170 S ID=8000+(!"GEWUENSCHTE BADTEMPERATUR (CELS.):"?+30)/285*255;D 6
4,179 G 2,21

```

```

5,1 S PV!="BLITZSPANNUNG (IN KV):"?;S PE=UK*PV*PV/2;D 5,24
5,2 S ID=7;D 6;D 5,164
5,3 S ID=6;D 6;D 5,165
5,4 S ID=12;D 6;D 5,160
5,5 S ID=13;D 6;D 5,161
5,6 S ID=14;D 6;D 5,100;D 5,162
5,7 S ID=15;D 6;D 5,101;D 5,163
5,8 S ID=0;D 6;D 5,30
5,9 S ID=1;D 6;D 5,31
5,10 S ID=2;D 6;D 5,32
5,11 S ID=3;D 6;D 5,33
5,12 S WA=115;S WE=1000
5,13 S RG=.95
5,20 S VS(0)=EF(0)*VV(0)*.359408*P(0)/T(0)
5,21 S VS(1)=VV(1)*EF(1)*.359408*P(0)/T(0)
5,22 S VS(2)=VV(2)*EF(2)*.359408*P(0)/T(0)
5,23 S VS(3)=VV(3)*EF(3)*.359408*P(0)/T(0)
5,24 P <F7,2>!"BLITZENERGIE:"PE," J"
5,25 P <F7>!"DW.TIME 1.VIERTEL:"TD," USEC"
5,26 P <F7>!"DW.TIME 2.VIERTEL: 10*"TD," USEC"
5,27 P <F6,2>!"BEGINN DER MESSUNG:"E2(10)
5,30 $IO(!"FLUSS "O,A4);P <F9,3>:"VS(0)*60," ML/MIN"VV(0)," V"
5,31 $IO(!"FLUSS "O,A5);P <F9,3>:"VS(1)*60," ML/MIN"VV(1)," V"
5,32 $IO(!"FLUSS "O,A6);P <F9,3>:"VS(2)*60," ML/MIN"VV(2)," V"
5,33 $IO(!"FLUSS "O,A7);P <F9,3>:"VS(3)*60," ML/MIN"VV(3)," V"
5,34 P <F9,4> ("PD(0)," TORR)"
5,35 P <F9,4> ("PL(1)," TORR)"
5,36 D 5,40;D 5,41;D 5,42;D 5,43
5,37 D 5,100;D 5,101;D 5,110;D 5,111;D 5,112;D 5,113
5,40 $IO(!"|| "O,A5);P <F8,3>:("PC(1)*1000," +/-"PS(1)*1000," ) MTORR";
$US(PC(1),5,44)
5,41 $IO(!"|| "O,A6);P <F8,3>:("PC(2)*1000," +/-"PS(2)*1000," ) MTORR";
$US(PC(2),5,44)
5,42 I PC(3)<1E-8 %;$IO(!"|| "O,A4);P <F8,3>:("PC(3)*1000," +/-"PS(3)*
1000," ) MTORR";$US(PC(3),5,44)
5,43 $IO(!"|| "O,A4);P <F8,3>:("PC(0)," +/-"PS(0)," ) TORR";$US(PC(0),5
,44)
5,44 P <E12,3>!" "g.655E18/T(1)," CM^-3"
5,50 I PF>0 G 5,116;S VS(2)=(PC(2)*VS(0)+PC(2)*VS(2)*P(0)/(P(0)-PD(1))+
PC(2)*VS(3))/(P(1)*T(0)*PD(1)/T(1)/(P(0)-PD(1))-PC(2)*P(0)/(P(0)-PD(0))
)
5,51 S VV(2)=VS(2)*T(0)/EF(2)/P(0)/.359408
5,100 S PD(0)=$PW(10,(-SO(0)/(T(2)-273.15+SO(1))+SO(2)))
5,101 S PD(1)=$PW(10,(-S1(0)/(T(3)-273.15+S1(1))+S1(2)))
5,110 S PC(1)=P(1)*EF(1)*VV(1)*PD(0)/(P(0)-PD(0))/(EF(0)*VV(0)+EF(1)*VV
(1)+EF(2)*VV(2)+EF(3)*VV(3)+EF(1)*VV(1)*PD(0)/(P(0)-PD(0))+EF(2)*VV(2)*
PD(1)/(P(0)-PD(1)))

```

5,111 S $PC(2)=P(1)*EF(2)*VV(2)*PD(1)/(P(O)-PD(1))/(EF(O)*VV(O)+EF(1)*VV(1)+EF(2)*VV(2)+EF(3)*VV(3)+EF(1)*VV(1)*PD(O)/(P(O)-PD(O))+EF(2)*VV(2)*PD(1)/(P(O)-PD(1)))$; I PF>0 D 5,114

5,112 S $PC(3)=P(1)*EF(3)*VV(3)*PF/(EF(O)*VV(O)+EF(1)*VV(1)+EF(2)*VV(2)+EF(3)*VV(3)+EF(1)*VV(1)*PD(O)/(P(O)-PD(O))+EF(2)*VV(2)*PD(1)/(P(O)-PD(1)))$; I PF>0 D 5,115

5,113 S $PC(O)=P(1)-PC(1)-PC(2)-PC(3)$

5,114 S $PC(2)=P(1)*EF(2)*VV(2)*PF/(EF(O)*VV(O)+EF(1)*VV(1)+EF(2)*VV(2)+EF(3)*VV(3)+EF(1)*VV(1)*PD(O)/(P(O)-PD(O))+EF(2)*VV(2)*PD(1)/(P(O)-PD(1)))$

5,115 S $PC(3)=P(1)*EF(3)*VV(3)*PD(1)/(P(O)-PD(1))/(EF(O)*VV(O)+EF(1)*VV(1)+EF(2)*VV(2)+EF(3)*VV(3)+EF(1)*VV(1)*PD(O)/(P(O)-PD(O))+EF(2)*VV(2)*PD(1)/(P(O)-PD(1)))$

5,116 S $VS(2)=PC(2)*T(1)*(VS(O)+VS(1)*P(O)/(P(O)-PD(O))+VS(3)*P(O)/(P(O)-PD(1)))/(P(1)*PF*T(O)-T(1)*PC(2))$

5,150 P <F8,2>!"UNTGND (2.V): ("UG/SW/TD*1000," +/-"US/SW/TD*1000,") KH Z"

5,151 P <F4>!"UNTERGRUND VON KANAL"U4," BIS KANAL"U5

5,160 P <F7,2>!"T(AUSSEN): "T(O)-273.15," GRAD"

5,161 P <F7,2>!"T(GEFAESS): "T(1)-273.15," GRAD"

5,162 \$IO(!"T "O,A5);P <F7,2>:"T(2)-273.15," GRAD";D 5,34

5,163 \$IO(!"T "O,A6);P <F7,2>:"T(3)-273.15," GRAD";D 5,35

5,164 P <F7,2>!"SAETT.DRUCK: "P(O)," TORR"

5,165 P <F7,2>!"GEFAESSDRUCK:"P(1)," TORR"

5,167 S IH=100;S IV=2;D 5,180;P <H>27,69,<H25>32,<H1>27,82,13;S IV=5;D 5,180;P <H1>27,69,<H25>32,<H1>27,82,13;F IV=3,5;S IH=99;D 5,180;P <H1>124;S IH=125;D 5,180;P <H1>124;V !

5,168 S IH=100;S IV=4;D 5,180;\$IO("DATUM:"O,BD)

5,169 S IH=100;S IV=5;D 5,180;\$IO("MESSSUBSTANZ:"O,AM)

5,170 P <F5>!"ANZ. SWEEPS:"SW

5,171 P <F6,1>!"BLITZBEREICH:"WA;I WE<1000 P <F5,1>"-"WE," NM";I WE>999 V " NM UND GROESSER"

5,172 P <F4>!"AUSWERTUNG VON KANAL"U2," BIS KANAL"U3

5,173 P <F8,5>!"KORR.KOEFF. R2="R2

5,174 P <F8,2>!"TAU^-1: (" -TA," +/-"TS,") S^-1"

5,175 P <F8,2>!"ANF.INT. I(O):("UO/SW/TD*1000," +/-"U1/SW/TD*1000,") KH Z"

5,176 P <F4>!"UNTGND BEGINNT BEI KANAL"U6," (1.VIERTEL)"

5,177 I PF>-1E-7 I PF<1E-7 E;\$IO(!"MOLENBRUCH"O,A7);P <F7,4>:"PF

5,178 S IH=100;S IV=3;D 5,180;P <F3>"VERSUCHS NR.:"ED(O)," /"AN

5,180 P <H1>27,9,IH,27,11,IV

5,181 \$LO(1028,112);D 112;K 112;\$IO(!"DATUM:"O,BD);\$IO(" MESSSUBST ANZ:"11,A9(1));F IH=0,11;I A8(IH)<32!A8(IH)>127 S A8(IH)=32;I A9(IH)<32!A9(IH)>127 S A9(IH)=32

```

6,5 I ID<0 E
6,10 I ID>999 G 6,100;I ID>19 G 6,50;I ID>11 I ID<16 G 6,70;S IR(1)=$B0
(IR(1),-16,A);S IR(1)=$B0(IR(1),$B0(15,ID,E),0);S B'167754'=IR(1);D 6,2
10;D 6,210;S VA=IV/-32768*.4000
6,15 D 6,ID+30;E
6,30 S VV(0)=VA*12.5;I VV(0)<0.1 S VV(0)=0;D 5,20
6,31 S VV(1)=VA*12.5;I VV(1)<0.1 S VV(1)=0;D 5,21
6,32 S VV(2)=VA*12.5;I VV(2)<0.1 S VV(2)=0;D 5,22
6,33 S VV(3)=VA*12.5;I VV(3)<0.1 S VV(3)=0;D 5,23
6,34 S T(3)=-VA*1250+273.15;D 5,101
6,35 S T(3)=VA*1.25+273.15
6,36 S P(1)=VA*2500
6,37 S P(0)=VA*1875.6*2
6,50 I ID>29 G 6,60;S ID=ID-12;S IR(1)=$B0(IR(1),$B0(-1,2^ID,E),A);S B'
167754'=IR(1);S B'167752'=IR(0);E
6,60 S ID=ID-22;S IR(1)=$B0(IR(1),2^ID,0);S B'167754'=IR(1);S B'167752'
=IR(0);E
6,70 S IH=ID-12;D 6,71+IH;W 20;S ID=4;D 6,10;S T(IH)=273.15+VA*500;S ID
=30;D 6,60;S ID=31;D 6,60;E
6,71 S ID=30;D 6,60;S ID=31;D 6,60
6,72 S ID=20;D 6,50;S ID=31;D 6,60
6,73 S ID=30;D 6,60;S ID=21;D 6,50
6,74 S ID=20;D 6,50;S ID=21;D 6,50
6,100 I (ID-$IN(ID/1000)*1000)>255 E;S IR(0)=(8-$IN(ID/1000))*256;S B'1
67752'=IR(0);S IR(0)=$B0(IR(0),255-(ID-$IN(ID/1000)*1000),0);S IR(0)=$B
0(IR(0),2048,0);S B'167752'=IR(0)
6,101 S IR(0)=$B0(IR(0),2047,A);S B'167752'=IR(0);S IR(0)=0;S B'167752'
=IR(0)
6,102 I ID<3007 I ID>2999 G 6,110;I ID>3006 I ID<3256 G 6,111;E
6,110 S ID=33;D 6,60;S ID=3050;D 6,100;D 6,101;E
6,111 S ID=23;D 6,50;E
6,210 I $B0(B'167740','200,A)=0 G 6,210;S B'167740'=$B0(B'167740',1,0);
D 6,211
6,211 I $B0(B'167740','200',A)=0 G 6,211;S II=B'167742';S IV=B'167744';
I II<0 S IV=IV*-1
100,1 S H=" J/N"?;I H<0.0 G 100,1;I H>1.0 G 100,1;E
100,2 P <H1>27,65
100,3 P <H1>27,66
100,4 $IO(1,AH)
100,5 P <H>12
100,6 P <H>27,9,90,27,11,1,27,57
100,7 P <H1>27,9,1,27,57
100,8 >OP2;$MR(200,ED(1));>OP1
100,9 >OP2;$MW(200,DISKDAT,_ED(1));>OP1
100,10 D 70,1;>OP2;D 70,60;>OP1

```

Overlayprogramme:

```

110,1 >OP1
110,10 K V;$LI 40,41,16,9;25;A UK,SO(2),S1(2),FX,EF(3),AO(11),A1(11),A2
(11),A3(11);A EO(19):A3(0);S J=1.0;S N=0.0
110,11 A PS(3),U6,PD(1),PF,A4(11),A5(11),A6(11),A7(11),OD,BD(11),BZ(23)
,PE,WA,WE,AM(11),E2(11),B2(11),TA,TS,UG,US,UO,U1,R2,U4,U5,U2,U3,TD,SW,P
(1),VS(3),PC(3),T(3),VV(3),Y(255)
110,12 A YD(328):Y(0);S RG=.9;A FL(10),BO(59),A8(11),A9(11),PK(20),TX(2
0),SA(20),NA;S FL(1)=0
110,13 D 3,31;A IV,IR(1),NH(4),HS(4),HX(4),AP(35),PP(20);A CR:IR(0);S I
R(1)=-1;S IR(0)=0;S B'167752'=CR;S IV=0
110,15 $MR(99,EO(19))
110,16 V !"AUSDRUCK DER APPARATUR-PARAMETER?";D 100,1;I H=N G 110,110
110,20 V !"APPARATUR-PARAMETER: ANTOINE-KONSTANTEN:";$IO(!"1
0(0),<F10,4>SO(1),<F10,6>SO(2)
110,21 $IO(!"3. REAKTAND I: "O,A2);V " 6.:";P <F12,5>S1(0),<F10,4>S1
(1),<F10,6>S1(2);$IO(!"4. REAKTAND II:"O,A3);V " 7.: MOLENBRUCH=";P
<F7,4>FX
110,22 V !"8. KAPAZITAET DES KONDENSATORS:";P <F6,3>UK;V " UF"
110,23 V !"EICHFAKTOREN DER FLOW-CONTROLLER:";V !" 9. TRAEGERGAS: ";P
<F8,4>EF(0);V !"10. REAKTAND O: ";P <F8,4>EF(1)
110,24 V !"11. REAKTAND I :";P <F8,4>EF(2);V !"12. REAKTAND II:";P <F8,
4>EF(3)
110,25 V !"SOLLEN WERTE GEAENDERT WERDEN?";D 100,1;I H=N G 110,110
110,30 S NR="!NR. DER AENDERUNG:"?;I NR<O.O!NR>12 G 110,30
110,31 I NR=O G 110,100;S NR=NR+40;D 110,NR;G 110,30
110,41 $IO(!"TRAEGERGAS:"11,AO)
110,42 $IO(!"REAKTAND O:"11,A1);D 110,45
110,43 $IO(!"REAKTAND I:"11,A2);D 110,46
110,44 $IO(!"REAKTAND II"11,A3);D 110,47
110,45 $IO(!"ANTOINE-KONST. FUER "O,A1);S SO(0)=" A="";S SO(1)=" B="";S
SO(2)=" C="?"
110,46 $IO(!"ANTOINE-KONST. FUER "O,A2);S S1(0)=" A="";S S1(1)=" B="";S
S1(2)=" C="?"
110,47 $IO(!"MOLENBRUCH AN "O,A3);S FX=":"?"
110,48 S UK="!KAP. D. KONDENSATORS (IN UF):"?"
110,49 S EF(0)="!EICHFAKT. D. TRAEGERGASES:"?"
110,50 S EF(1)="!EICHFAKT. REAKTAND O:"?"
110,51 S EF(2)="!EICHFAKT. REAKTAND I:"?"
110,52 S EF(3)="!EICHFAKT. REAKTAND II:"?"
110,100 $MW(99,FRANZDAT,_EO(19))
110,110 D 100,2;V !"BITTE EINE DATENDISKETTE EINLEGEN UND 'RETURN' DRU
ECKEN";D 100,3;A AH(20),ED(1);D 100,4
110,111 D 100,8
110,112 V !"DISKETTE NR. ";P <F3>ED(0);V " IST MIT ";P <F3>ED(1);V " ME

```

SSDATEIEN BESCHRIEBEN"

110,113 V !"ES IST NOCH PLATZ FUER ";P <F3>113-ED(1);V " MESSDATEIEN";I
(113-ED(1))>0.0 G 110,150
110,115 V !"DISKETTE IST VOLL. SOLL NUR EINGELESEN WERDEN?";D 100,1;I H
=J G 110,150;G 110,110
110,120 D 100,9
110,150 D 5,181

7,1 %PROGRAMM 1011 AUT.AUFN.EINGABE
7,10 V !"SCHALTER TESTEN?";D 100,1;I H=N %;V !"BITTE WARTEN";D 7,170
7,15 D 100,8;D 3,31;F IH=0,3;S PS(IH)=0
7,20 D 100,2;P <H1>12,127,69,"EINGABE DES MESSPROGRAMMS"27,82;V !!;D 5,
181
7,22 F IY=1,13;D 5,IY
7,26 D 5,110;S H1=PC(1)/VV(1)*5*1000;P <F10,4>!"MAXIMAL EINSTELLBARE KO
NZ. REAKT O:"H1," MTORR";S ID=2000+12750/H1;D 6
7,28 D 5,37;D 5,36;S VV(2)=5;D 5,22;D 5,111;P <F10,4>!"MAXIMAL EINSTEL
LBARE KONZ. REAKT.1"PC(2)*1000," MTORR";S SA(16)=PC(2);G 7,100
7,29 D 7,40;S SL="SCHAETZWERT DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN: "?;S SM=
!"SWEEPKONSTANTE:"?;V !"EINGABE DER KONZENTRATIONEN: (ENDE D. EINGABE M
7,30 V !!;F IH=0,20;I (ED(1)+IH+1)>105 D 7,31;P <F4>!"NR."ED(1)+IH+1;S
PK(IH)=" ||:"?;I PK(IH)>9999 G 7,35;D 7,160;S PK(IH)=PK(IH)/1000;S TX
(IH)=" DWT:"?;D 7,190;D 7,41
7,31 I (ED(1)+IH+1)>105 P <H>7;I (ED(1)+IH+1)<110 E;P <H>7;W 5;P <H>7;W
5;P <H>7
7,35 S NG=IH;S FA=30;D 100,3;\$LO(1033,8);\$LO(1034,9);D 8;\$SA(1034,TEMPF
ARAM,_9);K 9;K 8;\$MW(100,AUFN.DATENDWELL,_TX(20));\$MW(101,AUFN.DATENKON
Z,_PK(20))
7,39 D 5,9;E
7,40 \$LO(1027,111);S H2=\$US(,111);S WZ=!!"ZEIT ZWISCHEN 2 MESSUNGEN (IN
MIN.):"?;P <F6,2>!"UHRZEIT:"H2;S IH=\$IN(H2);S H2=IH+(H2-IH)*5/3;S H1=0
;S FL(4)=0;S FA=30;K 111
7,41 S H1=1.2*256*TX(IH)*SA(IH)*1E-6+(WZ+25)*60+1.2*3*SA(IH)+(FA*256*TX
(IH)*1E-6+30)*(SA(IH)/10+2);S H2=H2+H1/3600;I H2>24 S H2=H2-24;P <F5,1
>" "H2," UHR"
7,100 F IH=0,3;S SA(IH)=T(IH);S SA(IH+4)=VS(IH);S SA(IH+8)=PC(IH)
7,101 F IH=0,1;S SA(IH+12)=PD(IH);S SA(IH+14)=P(IH)
7,105 S H1=PD(1);S H2=T(3);S T(3)=T(0)-5;D 5,101;S SA(17)=PD(1);S T(3)=
T(1)-5;D 5,101;S SA(18)=PD(1);S T(3)=H2;S PD(1)=H1
7,106 I SA(16)<SA(18) %;P <F8,3>!"DAMPFDR. REAKT.I (ZELLE) ZU KLEIN:"S
A(18)*1000," MTORR"
7,110 S T(1)=T(0);S P(1)=P(0);D 5,37;I PC(2)<SA(17) %;P <F9,3>!"KONZ.R
EAKT.I (D.SYS.) ZU HOCH:"1000*PC(2)," MTORR!"GRENZKONZ.:"SA(17)*1000,"
MTORR (D.SYS)";D 7,140
7,120 V !"WIRD EINSTELLUNG GEAENDERT?";D 100,1;I H=N %;V !"BITTE TASTE
DRUECKEN WENN FERTIG";D 100,4;D 7,150;G 7,26

7,125 G 7,29
 7,140 P <F8,3>!"GRENZKONZ. (ZELLE):"SA(17)*SA(15)*SA(0)/SA(1)/SA(14)*10
 00," MTORR"
 7,150 F IY=3,12;D 5,IY
 7,160 V " DWT(V):";I PK(IH)>O P <F6>8E-12*T(1)/SL/PK(IH);I PK(IH)<1E-6
 P <F6>6000
 7,170 S ID=17;S VV(2)=1;D 6;W 300;S ID=2;D 6;I VV(2)<0.9!VV(2)>1.1 D 7,
 180;S ID=17;S VV(2)=4.5;D 6;S ID=33;D 6
 7,180 V !"BITTE SCHALTER KONTROLLIEREN";F IH=1,10;P <H>7;W 30
 7,190 S SA(IH)=\$IN(SM/TX(IH)/10)*10;P <F5>" "SA(IH)," SWEEPS"
 7,1 %PROGRAMM 1012:AUTOMATISCHE AUFNAHME STEUERUNG
 7,10 S JY=-1;S FL(2)=1;D 7,100
 7,15 S JY=JY+1;I JY>=NG G 7,200;D 7,110
 7,25 S TD=TX(JY);S OD=FA*TD;S SW=SA(JY);F IH=0,11;S E2(IH)=0
 7,30 D 3,120;D 3,121;D 7,100;D 3,140;D 3,180;D 3,181
 7,31 D 3,191;D 3,192;D 3,193;V !;D 5,173;V !;D 5,172;D 5,151;D 5,176;D
 7,155
 7,35 \$LO(1008,16);D 16,5;D 3,20;\$LO(1004,13);D 16;K 16;K 13
 7,36 I \$AB(FL(3))<1E-6 %;\$LO(1005,14);D 14;K 14;D 7,150;D 7,130;D 7,140

 7,99 G 7,15
 7,100 S ID=35;D 6;I JY=NG-1 E;S HH=PC(2);S HI=VV(2);S HJ=VS(2);S VV(2)=
 5;S HM=0;D 7,120;S PC(2)=HH;S VV(2)=HI;S VS(2)=HJ
 7,110 D 100,2;\$LO(1027,111);P <F6,2>!\$US(,111),<F3>!"WARTEZEIT "WZ," MI
 N.";K 111;S ID=IG;D 6;W WZ*200;S ID=IG;D 6;W WZ*200;S ID=IG;D 6;W WZ*20
 0;S ID=25;D 6;S ID=IG;D 6;W 3000
 7,120 D 5,22;D 5,111;S VV(2)=VV(2)*PK(JY+1)/PC(2);S ID=3000+VV(2)/5*255
 ;D 6;S HM=HM+1;I HM<50 I VV(2)>.1 I \$AB((PK(JY+1)-PC(2))/PC(2))>0.001 G
 7,120;E
 7,130 D 3,180;D 3,181;D 7,31;D 100,2;P <F8,3>!!"2. E-FUNKTION IST ABGEZ
 OGEN"! "I(O1)/I(O2)=""UO/E2(2);S HI=UO;S HB=U1;S HA=TA;S HC=TS;S HX=U2;S
 HY=U3;S HR=R2;S HU=U6;D 3,12
 7,140 S E2(5)=HA;S E2(6)=HC;S E2(7)=HI;S E2(8)=HB;S E2(9)=HR;S E2(11)=H
 I/E2(2);S B2(2)=U6;S B2(3)=U2;S B2(4)=U3;D 4,110
 7,150 \$LO(1003,12);\$LO(1004,13);D 12;D 13;P <H>27,10,27,10,27,10,27,65
 ,27,69,"NACH ABZUG 2. E-FUNKTION"27,82;D 5,172;D 5,174;D 5,175;D 5,173;
 D 100,3;K 12:13;D 7,155
 7,155 I U6>=255 E;D 7,160;I JU>O P <F8,2>!"VERHAELTNIS >O:<=O : "JO/JU;I
 JU=O V !"KEIN PUNKT <=O"
 7,160 S JO=0;S JU=0;F IH=U6,255;I Y(IH)>O S JO=JO+1;I Y(IH)<=O S JU=JU+
 1
 7,200 D 100,7;D 100,8;S NB=ED(1);S NA=ED(1)-NG+1;I (NB-NA)<3 E;W 600;D
 4,101;S ID=IG;D 6;W 600;D 4,141;S ID=IG;D 6;W 600;P <H>27,65;S FL(6)=0;
 D 3,91;P <H>27,66;E

```

7,1 %PROGRAMM 1013:AUTOMATISCHE AUSWERTUNG
7,10 S FL(2)=2;P <H1>27,69,27,65,!!"AUTOMATISCHE AUSWERTUNG ALTER MESSK
URVEN:"27,66,27,82;V !! "HANDELT ES SICH UM WAHNERS DATEN";D 100,1;I H=N
G 7,15;S FL(1)=2;G 7,20
7,15 S FL(1)=1;D 100,8
7,20 S JY=!"VON VERS.NR.:"?;S JY=JY-1;S NA=" BIS VERS.NR.:"?;I $AB(FL(
1)-2)<1E-3 G 7,30;D 100,8;I JY+1<=ED(1)!NA<=ED(1) G 7,30;P <H1>27,65,!"
NICHT AUF DISKETTE"27,66;G 7,20
7,30 S JY=JY+1;I JY>NA E;S AN=JY;P <F4>!!"DATEN VON VERSUCH"AN," WERDEN
GELADEN";I $AB(FL(1)-2)<1E-3 D 4,40;I $AB(FL(1)-1)<1E-3 D 3,12
7,35 D 3,140;D 3,180;D 3,181;I $AB(FL(1)-2)<1E-3 G 7,36;D 3,191;D 3,192
;D 3,193;V !;D 5,173;V !;D 5,172;D 5,151;D 5,176;G 7,40
7,40 S 3,195;I 3,196
7,40 $LO(1008,16);$LO(1004,13);D 16;K 16;K 13
7,50 I FL(0)<1 G 7,30;D 3,200;D 3,140;D 3,180;D 3,181;I $AB(FL(1)-2)<1E-
3 G 7,31;I 3,191;I 3,192;I 3,193;V !;I 5,173;V !;D 5,172;D 5,151;D 5,1
76;D 7,100;G 7,30
7,51 D 3,195;D 3,196;D 7,100;G 7,30
7,90 G 7,30
7,100 P <H1>27,65,!"KURVE NACH ABZUG DER 2. E-FUNKTION"27,66

```

```

8,1 % PROG.NR. 1033: EINGABE TEMPERATURPROGRAMM
8,10 A TE(9):%9,200;A JD(2):%9,201;S JD(0)=0;S JD(1)=0;S JD(2)=0;F IH=0
,9;S TE(IH)=-1
8,15 S JD(0)=!"WIEVIEL VERSCHIEDENE TEMPERATUREN: "?
8,20 F IH=0,JD(0)-1;P <F2>!"T"IH+1;S TE(IH)=" "?;I TE(IH)<-35 S TE(IH)
=-35;I TE(IH)>197 S TE(IH)=197
8,30 S JD(2)=!"SOLLPARTIALDRUCK H2O (BEZ. AUF 298 K)/MTORR: "?

```

```

9,1 % PROG. NR. 1034: TEMPERATURREGELUNG
9,5 A TE(9):%9,200;A JD(2):%9,201
9,6 P <H>12,<F3>!"EINSTELLUNGSDATEN DER APPARATUR FUER MESSREIHE NR."JD
(1)+1;$MR(100,TX(20));$MR(101,PK(20))
9,7 V !!! "BENUTZTE FLOW-CONTROLLER:!!";F IH=0,3;P <F1>!"FC"IH+1,<F5>:""
EF(IH)*300+.5,<F8,4>" CM^3/MIN KF="EF(IH)
9,8 V !!! "ANTOINE-KONSTANTEN:";$IO(!!0,A1);P <F12,4>SO(0),SO(1),<F12,6>
SO(2);$IO(!0,A2);P <F12,4>S1(0),S1(1),<F12,6>S1(2);$IO(!!! "SOLLWERT "O,
A1);P <F8,1>:"JD(2);V " MTORR"
9,9 $IO(!!0,A2);V " DWELL-TIME";V !" |MTORR| |US|";F IH=0,NG-
1;P <F8,2>!PK(IH)*1000,<F13>TX(IH)
9,10 S HH=TE(JD(1))+TE(JD(1))-25)/5;V !
9,11 I HH>240 S HH=240;I HH<(-35) S HH=-35;S SM=HH;S IG=8000+(HH+35)/28
5*255;I IG<8000 S IG=8001;S ID=IG;D 6;P <F8,2>!"T-SOLLWERT:"TE(JD(1)),
"/"HH;W 2400
9,15 S ID=13;D 6;S HH=T(1);P <F8,2>" ANF.-T:"HH-273.15;S ID=20;D 6;W 1
200;S ID=13;D 6;S HI=T(1);I $AB(HI-HH)=O G 9,15;S HJ=(HI-HH)/$AB(HI-HH)

```

```

;P <F3>HJ;S ID=IG;D 6
9,20 S ID=IG;D 6;S HH=HI;S ID=20;D 6;W 1200;S ID=13;D 6;S HI=T(1);I $AB
(HI-HH)=O G 9,20;I ((HI-HH)/$AB(HI-HH))=HJ G 9,20;P <F8,2>" GEF.-T:"HI
-177,14
9,21 I $AB(HI-273.15-TE(JD(1)))<1.0!HI<248.0!HI>470.0 G 9,25;S HH=SM+TE
(JD(1))-HI+273.15;I $AB(HH-TE(JD(1)))>40.0 G 9,100;G 9,11
9,25 S ID=6;D 6;S ID=7;D 6;S ID=2;D 6;D 5,111;S ID=1;D 6;D 5,110;D 5,40
;S ID=JD(2)*T(1)*VV(1)*255/PC(1)/1.49E6+2000;D 6;W 100;S ID=1;D 6;D 5,1
10;D 5,40
9,99 E
9,100 V ! "SOLLEMPERATUR KANN NICHT EINGESTELLT WERDEN! WEITERG";D 100,
1;I H=N G 2,20;G 9,10
9,200
9,201

10,1 F IH=1,10;S H1=IH;S H2=TD/10^IH;I H2<100 G 10,2
10,2 S H2=$IN(H2);S TD=H2*10^H1;S UT=H2+H1*256
10,3 S OD=10*TD;F IH=1,10;S H1=IH;S H2=OD/10^IH;I H2<100 G 10,4
10,4 S H2=$IN(H2);S OD=H2*10^H1;S UO=H2+H1*256
10,10 S FL(1)=0;D 100,8;S AN=ED(1)+1;F IH=0,11;S BD(IH)=AB(IH);S AM(IH)
=AB(IH);S A4(IH)=AC(IH);S A5(IH)=A' (IH);S A6(IH)=AC(IH);S A7(IH)=A3(IH)

10,15 D 3,70;P <H>27,9,90,27,11,55,27,57,13,27,69,<H42>32,<H>27,82;P <F
3>!!"AUFNAHME VERS.NR.:"ED(0),"/"AN;S PF=FX
10,20 S C1=0;S C2=0;F IH=0,4;S NH(IH)=0;S HS(IH)=0;S HX(IH)=0
10,25 O 131,2,$BO($558,2,0)
10,30 I NH(0)/10=$IN(NH(0)/10) D 10,100;I NH(0)>=SW G 10,200;S IE=0
10,40 S NH(1)=NH(0)+1;S ID=22;D 6;D 10,190;W TD*256*(1E-5)+10;S ID=32;D
6;W 30;S ID=IG;D 6
10,45 W 10;I $DA(1,0)>C1 %;S NH(3)=NH(3)+1;S IE=IE+1;I IE>50 G 10,180;I
IE<5 F <H>7,7,7,7,10;I IE 5=$IN(IE 5) D 10,190;S ID=22;D 6;W TD*256*(
1E-5)+10;S ID=32;D 6;W 30;G 10,45
10,50 S NH(0)=NH(0)+1;S C1=$DA(1,0);G 10,30
10,100 D 10,120;S NH(1)=NH(0)+1;D 5,50;S HS(0)=HS(0)+PC(0)^2;S HX(0)=HX
(0)+PC(0);D 10,110
10,110 S NH(1)=NH(0)+1;S IH=1,3;S HS(IH)=HS(IH)+PC(IH)^2;S HX(IH)=HX(IH)
+PC(IH)
10,120 S ID=6;D 6;S ID=7;D 6;D 10,130;F IC=0,3;S ID=IC;D 6;S ID=12+IC;D
6
10,130 O 160,2706,32768,2,8,10,UT;W TD*256*(1E-4)+50
10,180 F <H>7,7,7,66,"BLITZLAMPE IST DEFEKT"07,66,117,7,7,7,7;S ID=35
;D 6
10,181 V ! "WEITERG";D 100,1;I H=N %;S IE=0;S ID=25;D 6;W 1200;G 10,30
10,182 G 2,20
10,190 O 160,2706,32768,1,520,1,UT
10,200 F IH=0,3;S PC(IH)=FX(IH)*NH(1);S HS(IH)=3*$SO((HS(IH)-HX(IH))^2 N

```

```

H(2))/(NH(2)-2))
10,210 P <F5>!!"IM 1.V ERF."NH(0)," SWPS (ANGEF.:"NH(3),")!"IM 2.V. ER
F."NH(1)," SWPS";D 100,3
10,220 F IH=0,255;$DA(2,IH,$DA(2,IH)*NH(0)/NH(1)/10+.5)

11,1 %BERECHNUNG DES UNTERGRUNDES AUS VIERTEL 2 MIT T-TEST
11,10 S HU=0;S HS=0;S HQ=0;F IH=246,255;S HU=HU+$DA(2,IH);S HQ=HQ+$DA(2
,IH)^2
11,11 S HS=(HQ-HU^2/10)/9;S HN=$SQ(HS);S HU=HU/10;S IA=-1
11,12 S IA=IA+1;S HV=0;S HQ=0;I IA>235 G 11,100;F IH=IA,IA+9;S HV=HV+$D
A(2,IH);S HQ=HQ+$DA(2,IH)^2
11,13 S HT=(HQ-HV^2/10)/9;S HV=HV/10;S HP=$AB((HU-HV)/$SQ((HS+HT)/2))*2
11,14 S UG=0;S HU=0;S US=0;F IH=IA,255;S UG=UG+$DA(2,IH);S HU=HU+$DA(2,
IH)^2
11,15 S US=3*$SQ((HU-UG^2/(256-IA))/(255-IA));S UG=UG/(256-IA)
11,16 F IH=0,255;S Y(IH)=$DA(1,IH)-UG;$DA(2,IH,Y(IH));$DA(1,IH,Y(IH))
11,19 S U4=IA;S U5=255;E
11,100 S FL(0)=1;V !"ES WURDE KEIN SIGNIFIKANTER UNTERGRUND GEFUNDEN";S
OD=2*OD;F IH=1,10;S H1=IH;S H2=OD/10^IH;I H2<100 G 11,101
11,101 S H2=$IN(H2);S OD=H2*10^H1;D 5,26;S UO=H2+H1*256
11,110 S HT=$SQ(HT);I HN>HT D 11,120;S HF=(HT/HN)^2
11,120 S HH=HT;S HT=HN;S HN=HH

12,10 S NB=1999/TD;I TD>1000 S NB=1;S NE=NB+10
12,11 I Y(NE)>3*US %;S NE=NE-1;I NE<NB+5 G 12,100;G 12,11
12,15 S HO=0;S H1=0;S H3=0;S H4=0;S H5=0
12,20 F IH=NB,NE;S HO=HO+IH+.5;S H1=H1+(IH+.5)^2;S H3=H3+$LN(Y(IH));S H
4=H4+$LN(Y(IH))^2;S H5=H5+(IH+.5)*$LN(Y(IH))
12,25 S HR=(H5-HO*H3/(NE-NB+1))^2/(H1-HO^2/(NE-NB+1))/(H4-H3^2/(NE-NB+1
))
12,26 S HX=HR;I HR>RG %;S U2=NB;S U3=NE;E
12,27 S HM=HR;S NM=NE;F IH=NE,U6;S NN=IH-1;I Y(IH)<=0 G 12,30
12,30 I NE<NN %;S U2=NB;S U3=NM;E
12,31 S NE=NE+1;S HO=HO+NE+.5;S H1=H1+(NE+.5)^2;S H3=H3+$LN(Y(NE));S H4
=H4+$LN(Y(NE))^2;S H5=H5+(NE+.5)*$LN(Y(NE));D 12,25;I HR>=HM D 12,210;G
12,30
12,100 P <H1>!27,65,"KURVE IST NICHT AUSWERTBAR"27,66;E
12,210 S HM=HR;S NM=NE

13,10 S HO=0;S H1=0;S H2=0;S H3=0;S H4=0;S H5=0;S H6=0;S H7=0;S H8=0;S
H9=0;S NB=U2;S NE=U3;S IN=0;I NB<NE-3 %;V !"AUSGL.RECHNUNG NICHT MOEGLI
CH! DATENFEHLER!";E
13,15 F IH=NB,NE;I Y(IH)<=0 %;D 13,100;D 13,101
13,19 S R2=(H5-HO*H3/IN)^2/(H1-HO^2/IN)/(H4-H3^2/IN)
13,20 S HD=H7*H2-H6^2;S TA=(H2*H8-H6*H9)/HD;S UO=$EX((H7*H9-H6*H8)/HD);

```

S U1=3*UO*\$SQ(H7/HD);S TS=3*\$SQ(H2/HD);E
 13,100 S H0=H0+(IH+.5)*TD*1E-6;S H1=H1+((IH+.5)*TD*1E-6)^2;S H3=H3+\$LN(Y(IH));S H4=H4+\$LN(Y(IH))^2;S H5=H5+(IH+.5)*\$LN(Y(IH))*TD*1E-6;S H7=H7+Y(IH)*((IH+.5)*TD*1E-6)^2
 13,101 S H8=H8+(IH+.5)*TD*1E-6*Y(IH)*\$LN(Y(IH));S H9=H9+Y(IH)*\$LN(Y(IH));S H6=H6+Y(IH)*(IH+.5)*TD*1E-6;S H2=H2+Y(IH);S IN=IN+1

 16,5 F IH=0,11;S E2(IH)=0;S B2(IH)=0
 16,10 S FL(3)=0
 16,11 S HI=UO;S HB=U1;S HA=TA;S HC=TS;S HX=U2;S HY=U3;S HR=R2;S HU=U6
 16,12 S U2=\$IN(\$LN(US/UO)/TA/TD/1E-6-.5)
 16,15 I U2>=U6!U2>225!U6-U2<25 G 16,200;S NH(4)=0;F IH=U2,U6;I Y(IH)<US S NH(4)=NH(4)+1
 16,16 I NH(4)>(U6-U2)/2 G 16,200;S U3=U6;D 13;I UO>HI G 16,200;D 100,2;S E2(0)=TA;S E2(1)=TS;S E2(2)=UO;S E2(3)=U1;S E2(4)=R2;S E2(10)=HA/TA;S B2(0)=U2;S B2(1)=U3;D 16,201;D 4,110;D 16,11
 16,17 S TA=E2(0);S TS=E2(1);S UO=E2(2);S U1=E2(3);S R2=E2(4);S U2=B2(0);S U3=B2(1)
 16,20 V !!"2. EXPONENTIALFUNKTION:";D 5,172;D 5,174;D 5,175;D 5,173;P <F7,3>!!"I(O)/I(OO)=""HA/TA;D 100,3;I FL(2)>O I FL(2)<>3 D 16,210
 16,25 S FL(3)=1;F IH=0,255;S Y(IH)=Y(IH)-UO*\$EX(TD*(IH+.5)*1E-6*TA);\$DA(1,IH,Y(IH));\$DA(8,IH,Y(IH))
 16,199 G 16,201
 16,200 V !"ES WURDE KEINE 2. E-FUNKTION GEFUNDEN";V !"BZW. IST NICHT AU SWERTBAR"
 16,201 S UO=HI;S U1=HB;S TA=HA;S TS=HC;S U2=HX;S U3=HY;S R2=HR;S U6=HU;E
 16,210 \$LO(1000,140:151);S FL(5)=1;D 140;S FL(5)=0;K 130:151;P <H1>27,1 1,60

 70,1 A AS(43):%70,60;A AT(42):%70,61;F IH=0,11;S AS(IH+7)=BD(IH);S AS(IH+19)=AM(IH);S AT(IH+7)=BD(IH);S AT(IH+19)=AM(IH)
 70,10 I FL(1)=1!FL(1)=2 E;I AN>=113 D 70,50;D 100,8;I AN=ED(1)+1 |;S AN=AN+1;G 70,10
 70,20 S ED(1)=AN;>OP2;D 70,61;>OP1;D 100,9;D 100,2;P <F3>!!"GESPEICHERT UNTER VERS.NR.:"ED(0),"/"ED(1);D 100,3;E
 70,50 D 100,2;P <F4>!!"BITTE DISKETTE NR."ED(0)+1," EINLEGEN & 'RETURN' DRUECKEN";D 100,3;D 100,4;S ED(0)=ED(0)

Lebenslauf:

- 14.2.1957 geboren in Oberhundem (Kreis Olpe) als Sohn der Eheleute Josefa und Johannes Witte
- 1963 - 1967 Besuch der Katholischen Volksschule in Oberhundem
- 1967 - 1973 Besuch der Städtischen Realschule Lennestadt in Meggen
- 1973 - 1976 Besuch des Städtischen Gymnasiums Lennestadt
- 21.6.1976 Reifeprüfung am Städtischen Gymnasium Lennestadt
- 1.7.1976 - 30.9.1977 Ableistung des Grundwehrdienstes
- WS 1977/78 Beginn des Chemie-Studiums an der Ruhr-Universität Bochum
- 30.5.1983 Abschluß der Diplomhauptprüfung
- 1.6.1983 Beginn der Doktorarbeit am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum bei Herrn Priv. Doz. Dr. C. Zetzsch
- 1.12.1983 Fortsetzung der Doktorarbeit an der Abteilung für Physikalische Chemie des Fraunhofer Instituts für Toxikologie und Aerosolforschung in Hannover bei Herrn Priv. Doz. Dr. C. Zetzsch

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606